

GS. TSKH. NGUYỄN VĂN THÁI (CHỦ BIÊN)
NGUYỄN HỮU DŨNG
PHẠM QUANG LỘC
BÙI CHƯƠNG
NGUYỄN ANH DŨNG



CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



1956 - 2006

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

NGUYỄN VĂN THÁI (CHỦ BIÊN)
NGUYỄN HỮU DŨNG
PHẠM QUANG LỘC
BÙI CHƯƠNG
NGUYỄN ANH DŨNG

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI TỰA

Ngày nay, sự phát triển vật liệu và công nghệ vật liệu đang trở thành một trong những vấn đề then chốt trong sự nghiệp công nghiệp hoá, hiện đại hoá đất nước. Tất cả các ngành kỹ thuật đều phải sử dụng vật liệu và ngày càng tìm ra nhiều loại vật liệu mới, có tính năng riêng, đáp ứng những đòi hỏi về chất lượng sản phẩm hoặc tạo ra sản phẩm mới. Vật liệu và công nghệ vật liệu là hai vấn đề gắn kết, không thể tách rời để chế tạo ra sản phẩm chất lượng cao cho xã hội. Những phát hiện mới về vật liệu sẽ tạo ra tiền đề để phát triển công nghệ vật liệu; đồng thời với sự khám phá ra các công nghệ sản xuất, tạo hình, gia công và xử lý vật liệu mới cũng mở đường cho các vật liệu mới ra đời.

Vì vậy, kế tiếp cuốn “Vật liệu học” do cố GS. TSKH. Lê Công Dương chủ biên, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật phát hành năm 1997, cuốn sách “Công nghệ Vật liệu” ra đời lần này sẽ tạo ra một bộ sách hoàn chỉnh về khoa học và công nghệ vật liệu, đáp ứng tốt chương trình đào tạo ngành rộng Kỹ thuật Vật liệu vừa được Hội đồng Giáo dục Quốc gia thông qua. Cuốn sách cũng là tài liệu tham khảo cho các nhà quản lý, các kỹ sư làm việc trong các lĩnh vực công nghiệp khác nhau.

Trong cuốn công nghệ vật liệu này, các tác giả sẽ đề cập tới các lĩnh vực sản xuất, tạo hình, gia công và xử lý các vật liệu kim loại, vật liệu vô cơ phi kim loại và vật liệu hữu cơ-polyme.

Nội dung cuốn sách bao gồm các lĩnh vực sau.

1. Công nghệ vật liệu kim loại, gồm các vấn đề:

Sản xuất vật liệu kim loại: các phương pháp chế tạo ra vật liệu kim loại từ quặng và nấu luyện chúng thành các hợp kim (chương 2).

Tạo hình vật liệu kim loại nhờ các công nghệ đúc, hàn, các phương pháp gia công biến dạng như cán, rèn, đập, cũng như phương pháp luyện kim bột và bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn (từ chương 3 tới chương 7).

2. Công nghệ vật liệu polyme: các phương pháp tổng hợp, tạo hình, các tính chất gia công vật liệu và mối quan hệ giữa chúng với chất lượng sản phẩm (chương 8).

3. Công nghệ vật liệu vô cơ phi kim loại bao gồm sản xuất, tạo hình và sử dụng các nhóm vật liệu: gốm, thủy tinh, xi măng và bê tông (chương 9).

Ngoài ra, cuốn sách cũng đề cập tới các nguyên tắc trong công nghệ vật liệu và sự lựa chọn công nghệ cho một số chi tiết và cụm chi tiết nhằm thoả mãn chất lượng, kinh tế và bảo vệ môi trường (chương 1); đồng thời cũng giới thiệu một số phương pháp tiên tiến trong công nghệ vật liệu (chương 10 và 11).

Trong quá trình biên soạn, chắc chắn không tránh khỏi thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được nhiều đóng góp quý báu của độc giả, xin gửi theo địa chỉ: Bộ môn Vật liệu và Công nghệ Đúc, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Chủ biên

GS.TSKH. NGUYỄN VĂN THÁI

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay cùng với sự tiến bộ vượt bậc của khoa học và kỹ thuật nói chung, khoa học và công nghệ vật liệu cũng đang trên đà chiếm lĩnh đỉnh cao của trí tuệ loại người. Những thành tựu của khoa học và công nghệ vật liệu đã làm thay đổi về cơ bản cấu trúc của chi tiết máy, làm cho các máy móc nhỏ, gọn hơn nhiều. Trong các loại vật liệu đang sử dụng, sắt và hợp kim của nó là loại vật liệu cổ điển vì chúng đã được con người sử dụng từ thời rất xa xưa, nhưng ngày nay, các loại hợp kim của sắt vẫn tiếp tục được nghiên cứu vì bản thân sắt là nguyên tố chuyển tiếp và có cấu hình nguyên tử rất đặc biệt, dễ lai tạo quĩ đạo để hình thành những vật liệu mới. Thép hợp kim thấp độ bền cao, thép chịu ăn mòn trong vũ trụ, thép chịu nhiệt cao... là những lĩnh vực đang được quan tâm ở các cơ quan nghiên cứu.

Những vật liệu mới như vật liệu siêu dẻo, siêu dẫn, vật liệu nhớ hình, vật liệu quang tử... đang mở ra một kỉ nguyên mới cho các ngành công nghiệp điện - điện tử. Vật liệu tổ hợp composit cũng đang trên đà phát triển nhanh chóng trong hầu hết các lĩnh vực.

Việc tạo hình chi tiết trong công nghệ vật liệu cũng đã có những tiến bộ vượt bậc. Bên cạnh những phương pháp cổ điển như đúc, cán, hàn, rèn... đã xuất hiện những phương pháp "giao thoa" của những công nghệ trên như: đúc dập lòng, đúc bán lòng, hàn rèn, ... mang lại hiệu quả kinh tế kỹ thuật cao. Những phương pháp gia công vật liệu ứng dụng tia laze, plasma cũng đang được áp dụng rộng rãi. Một phương pháp mới là phương pháp chế tạo mẫu nhanh (rapid prototyping) cũng đang được nghiên cứu triển khai nhằm nhanh chóng đưa các kết quả nghiên cứu ứng dụng vào trong thực tiễn.

Nắm vững và điều khiển các tính chất vật liệu theo yêu cầu là nhiệm vụ vô cùng quan trọng của những nhà nghiên cứu vật liệu. Cuốn sách này nhằm giới thiệu những nguyên lý chung nhất của kỹ thuật vật liệu, giúp cho người đọc nắm được các phương pháp nấu luyện, chế tạo, gia công các loại vật liệu phổ thông hiện nay. Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã cố gắng kết hợp những kiến thức kinh điển với những thành tựu mới để cập nhật kiến thức cho những người đang làm việc trong lĩnh vực công nghệ vật liệu.

Cuốn sách được biên soạn với sự tham gia của GS. TSKH. Nguyễn Văn Thái (chương 1 và 2); PGS. Phạm Quang Lộc và PGS. TS. Nguyễn Hữu Dũng cùng viết các chương 3, 4, 5, 6, 7; PGS. TS. Bùi Chương viết chương 8; PGS. TSKH. Nguyễn Anh Dũng viết chương 9; PGS. TS. Nguyễn Hữu Dũng viết chương 10 và 11. Trong quá trình biên soạn chắc chắn còn có nhiều thiếu sót, rất mong được sự góp ý của các bạn đồng nghiệp. Mọi góp ý xin gửi về:

Bộ môn Vật liệu và Công nghệ Đúc, trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Xin chân thành cảm ơn.

Các tác giả

MỤC LỤC

Lời tựa	3
Lời nói đầu	4
Chương 1. VẬT LIỆU VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU - NHỮNG KHÁI NIỆM	
1.1. Khoa học vật liệu và sự phát triển vật liệu mới.....	7
1.2. Sự phát triển của công nghệ vật liệu.....	8
Chương 2. SẢN XUẤT VẬT LIỆU KIM LOẠI	
2.1. Các phương pháp luyện kim.....	17
2.2. Sản xuất gang lò cao.....	23
2.3. Luyện thép.....	32
2.4. Nấu gang.....	43
2.5. Luyện đồng.....	47
2.6. Luyện nhôm.....	51
Chương 3. ĐÚC KIM LOẠI	
3.1. Khái niệm về đúc	58
3.2. Vật liệu làm khuôn	60
3.3. Chất lượng vật đúc và thiết kế chi tiết đúc.....	63
3.4. Thiết kế công nghệ.....	83
3.5. Một số phương pháp đúc đặc biệt	84
Chương 4. GIA CÔNG KIM LOẠI BẰNG BIẾN DẠNG	
4.1. Khái niệm và phân loại.....	88
4.2. Những nguyên lý biến dạng kim loại	88
4.3. Cầu kim loại.....	101
4.4. Kéo kim loại	105
4.5. Ép chảy kim loại	106
4.6. Rèn kim loại.....	108
4.7. Dập kim loại	112
Chương 5. LUYỆN KIM BỘT	
5.1. Khái niệm về luyện kim bột.....	118
5.2. Các phương pháp sản xuất bột kim loại.....	119
5.3. Tạo hình.....	120
5.4. Thiêu kết.....	123

Chương 6. HÀN KIM LOẠI

6.1. Kỹ thuật lắp ghép	125
6.2. Khái quát về kỹ thuật hàn	126
6.3. Các công nghệ hàn (welding)	127

Chương 7. ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

7.1. Cơ chế ăn mòn điện hoá	139
7.2. Bảo vệ chống ăn mòn	145
7.3. Ăn mòn khô và cách chống ăn mòn khô.....	150

Chương 8. CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU POLYME

8.1. Sản xuất vật liệu polyme.....	160
8.2. Gia công vật liệu polyme	170

Chương 9 CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU VÔ CƠ PHI KIM LOẠI

9.1. Gốm.....	195
9.2. Thủy tinh	208
9.3. Xi măng và bê tông	216

Chương 10. CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU TỔ HỢP (VẬT LIỆU COMPOZIT)

10.1. Khái niệm và tính chất.....	226
10.2. Vật liệu và thành phần của compozit.....	228
10.3. Tính chất bền của compozit	236
10.4. Compozit nền nhựa.....	237
10.5. Compozit nền kim loại.....	240
10.6. Compozit nền gốm.....	242

Chương 11. NHỮNG CÔNG NGHỆ TIÊN TIẾN TRONG CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

11.1. Luyện kim plasma	252
11.2. Hợp kim nguội nhanh và cấu trúc vô định hình	252
11.3. Luyện điện xỉ	254
11.4. Laze và ứng dụng	255
11.5. Phương pháp tạo mẫu nhanh	257
11.6. Hồi phục chi tiết chịu mài mòn.....	259
11.7. Công nghệ Sol-Gel	260
11.8. Ép khí tĩnh	265

TÀI LIỆU THAM KHẢO	266
---------------------------------	------------

VẬT LIỆU VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU NHỮNG KHÁI NIỆM

1.1. KHOA HỌC VẬT LIỆU VỚI SỰ PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU MỚI

Đối tượng nghiên cứu của khoa học vật liệu là nghiên cứu bản chất, cấu trúc vật liệu, mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất của chúng, từ đó đề ra công nghệ chế tạo và việc sử dụng cho thích hợp. Khái niệm về cấu trúc vật liệu bao gồm cấu tạo, liên kết nguyên tử, cấu trúc tinh thể, tổ chức vi mô và vĩ mô. Tính chất của vật liệu bao gồm tính chất cơ học, lý học, hoá học, tính công nghệ và tính sử dụng. Cơ tính là nhóm tính chất được coi là quan trọng nhất đối với phần lớn các vật liệu đang được sử dụng hiện nay trong công nghiệp.

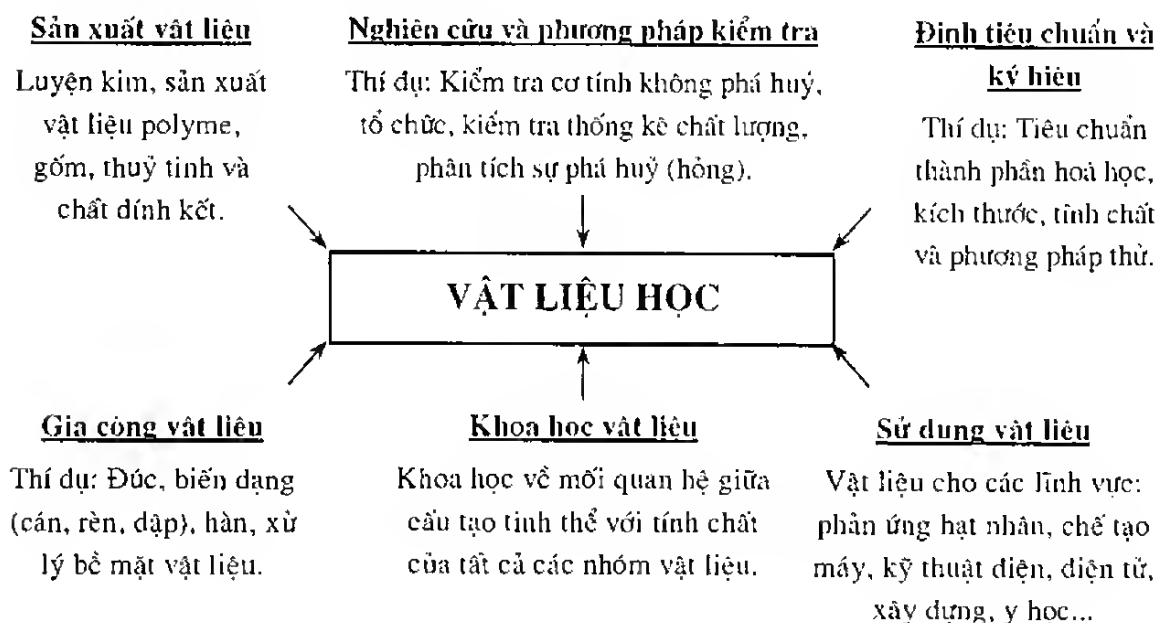
Ba nhóm lớn của vật liệu công nghiệp là vật liệu kim loại, vật liệu hữu cơ-polyme và vật liệu vô cơ-ceramic. Một loại vật liệu mới là vật liệu compozit cũng đang được ưu tiên phát triển trong những năm gần đây. Compozit chính là sự kết hợp nhân tạo của hai hoặc ba loại vật liệu cơ bản kể trên.

Vật liệu kim loại, trước hết là thép, vẫn giữ vai trò then chốt trong quá trình phát triển công nghiệp. Trong những năm gần đây, công nghệ vật liệu đang đi vào nghiên cứu và sử dụng các loại thép có chất lượng cao như thép hợp kim thấp độ bền cao, thép hợp kim hoá vi lượng, thép nito, thép kết cấu siêu bền... Bên cạnh đó, vai trò của nhôm trong kỹ thuật cũng ngày càng tăng, dần dần đang chiếm ưu thế trong xây dựng nhà cửa, phương tiện giao thông, dụng cụ điện tử, đo lường... Hợp kim nhôm nhờ có độ bền riêng cao, chống ăn mòn tốt đã trở thành loại vật liệu rất thích hợp trong công nghiệp ô tô, máy bay, tàu thủy. Do những tính chất ưu việt của hợp kim nhôm mà các phương tiện giao thông có khả năng tăng hệ số tải trọng có ích, tăng tốc độ, giảm tiêu hao nhiên liệu, đem lại hiệu quả kinh tế rất to lớn.

Vật liệu polyme có nhiều ưu điểm như độ bền riêng cao, tính dẻo cao, tính ổn định hoá học cao trong nhiều môi trường... cùng với khả năng dễ tạo hình và gia công, giá thành rẻ đã làm cho phạm vi sử dụng của polyme ngày càng rộng rãi. Tuy nhiên, với chức năng là vật liệu kết cấu, polyme còn có những nhược điểm là độ bền chưa cao, khả năng chịu nhiệt thấp, tuổi thọ ngắn. Khắc phục những nhược điểm này là nhiệm vụ nghiên cứu thường xuyên của các nhà nghiên cứu và chế tạo vật liệu.

Nhờ những thành tựu mới trong khoa học và công nghệ mà vật liệu gồm sử dụng trong

công nghiệp không chỉ giới hạn trong nhóm vật liệu chịu lửa, vật liệu cắt gọt... mà đã phát triển sang vật liệu gốm kết cấu. Các loại động cơ máy nổ chế tạo từ gốm kết cấu hệ cacbit đã được nghiên cứu chế thử và đã mở ra kỷ nguyên mới cho việc sử dụng động cơ chạy bằng nhiên liệu hydro có hiệu quả cao, không gây ô nhiễm môi trường. Gốm thủy tinh (sital) cũng là một loại gốm kết cấu đầy tiềm năng.



Hình 1.1. Các lĩnh vực vật liệu.

Vật liệu composit về thực chất là một kiểu lai tạo vật liệu (a hybrid creation) giữa hai hoặc nhiều loại vật liệu, sao cho tính chất của chúng bổ sung cho nhau. Đối với composit kết cấu thì yêu cầu về độ bền riêng cao, tính dẻo tốt là yêu cầu hàng đầu. Hiểu và kiểm soát được quá trình xảy ra khi chế tạo composit có tầm quan trọng đặc biệt để phát triển loại vật liệu này.

1.2. SỰ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

Công nghệ vật liệu bao gồm những biện pháp, giải pháp và công nghệ để chế tạo ra vật liệu hoặc các chi tiết cụ thể trên cơ sở những kết quả nghiên cứu của khoa học vật liệu. Công nghệ vật liệu bao gồm hai lĩnh vực:

- Lựa chọn vật liệu.
- Gia công vật liệu.

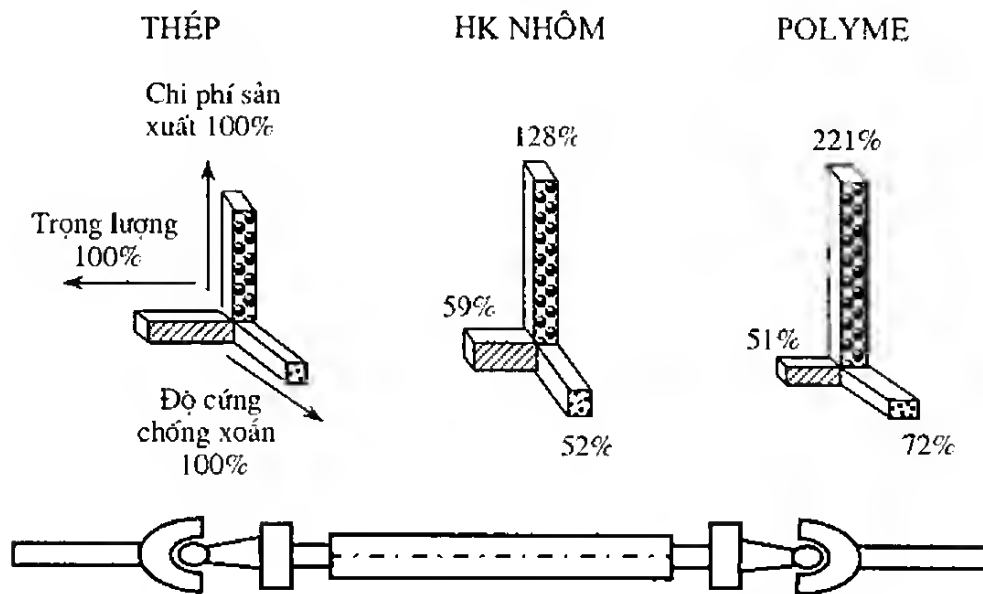
a. Lựa chọn vật liệu

Chất lượng và tuổi bền của sản phẩm phụ thuộc chủ yếu vào vật liệu được sử dụng.

Các tính chất của vật liệu được chọn phải đáp ứng được các điều kiện làm việc của sản phẩm. Các tiêu chí dùng để đánh giá và lựa chọn vật liệu là:

- Cơ tính: cần xác định chế độ làm việc và khả năng chịu tải của sản phẩm như cường độ và hướng tác dụng của lực, độ bền cực đại mà chi tiết phải chịu, tính chịu mài mòn, khả năng chịu ăn mòn...

- Điều kiện làm việc: nhiệt độ và môi trường có ảnh hưởng rất lớn đến tuổi bền của chi tiết. Đối với kim loại và hợp kim, sự thay đổi nhiệt độ sẽ gây ra chuyển biến pha trong vật liệu và làm thay đổi tổ chức của vật liệu. Thông thường nhiệt độ tăng sẽ làm giảm độ bền của vật liệu. Đối với polyme, nhiệt độ tăng sẽ làm đứt hoặc giải phóng các liên kết làm cho tính chất của vật liệu cũng giảm đi nhiều. Thí dụ, parafin (nến) bị biến mềm ngay ở nhiệt độ $40 \div 50^{\circ}\text{C}$, nhưng nến đủ độ cứng vững để làm mẫu trong đúc tượng ở nhiệt độ $20 \div 30^{\circ}\text{C}$. Môi trường có thể gây ra hiện tượng ăn mòn và phá huỷ chi tiết rất ghê gớm nhất là đối với những chi tiết làm việc trong nước biển hoặc các chi tiết trong nhà máy hoá chất...



Hình 1.2. So sánh các chỉ tiêu kinh tế, kỹ thuật khi sản xuất các dạng ôtô bằng các vật liệu khác nhau.

- Khả năng chế tạo và lắp ghép chi tiết: Đây là hướng lựa chọn công nghệ chế tạo. Một chi tiết có thể được chế tạo bằng nhiều công nghệ khác nhau. Mỗi công nghệ đều có ưu và nhược điểm. Thí dụ với nhôm, có thể dùng công nghệ đúc, cán, kéo... nhưng nhôm rất khó hàn. Kết cấu của chi tiết phải hợp lý, thí dụ, tránh sự tập trung ứng suất, đặc biệt là ứng suất trong môi trường ăn mòn, tránh các chỗ co thắt đột ngột dễ tạo dòng xoáy gây mài mòn và ăn mòn, bởi vậy cần sử dụng các phương pháp chế tạo rẽ tiền, tốn ít năng lượng.

- Hiệu quả kinh tế: tổng hợp các yếu tố nêu trên để quyết định sử dụng loại vật liệu nào và công nghệ chế tạo cho phù hợp. Cũng không nên sử dụng vật liệu có tính chất quá cao so với nhu cầu, gây lãng phí, tốn kém. Vật liệu có thể tái sinh, sử dụng nhiều lần hoặc chế tạo chi tiết từ sản phẩm tái sinh đều làm giảm giá thành chi tiết.

- Bảo vệ môi trường và an toàn lao động. Vật liệu được sử dụng không được thải chất độc ảnh hưởng đến sức khỏe con người, quá trình sử dụng và vận hành công nghệ chế tạo phải đảm bảo an toàn cho người sử dụng.

Thí dụ, để sản xuất trục cactăng ô tô, có thể lựa chọn một trong các loại vật liệu là thép, hợp kim nhôm hoặc polyme. Hình 1.2 cho thấy các chỉ tiêu để lựa chọn vật liệu cho chi tiết này.

Nếu lấy chi phí toàn bộ sản xuất, độ cứng vững chống xoắn và trọng lượng trục cactăng bằng thép là 100% thì trọng lượng chi tiết bằng hợp kim nhôm chỉ có 59% và bằng polyme cốt sợi là 51%. Mặc dù vậy, trục bằng polyme sợi thủy tinh hoặc sợi cacbon rất đắt và không thể tái sinh được nên không được sử dụng là vật liệu chế tạo trục nói trên.

Thí dụ cách lựa chọn vật liệu bằng cách lập bảng các tiêu chí. Trước hết dựa vào điều kiện làm việc và lực tác dụng lên chi tiết, tính được cường độ lực cực đại mà chi tiết phải chịu trong quá trình làm việc rồi so sánh với bảng chuẩn về cơ tính của vật liệu và quyết định lựa chọn. Kết hợp thêm với việc phân tích tính dẻo, khả năng chịu nhiệt, ăn mòn, giá cả... rồi quyết định.

Bảng 1.1. Cơ tính của một số vật liệu thông dụng

	Độ bền σ MN/m ²	Môđun E GN/m ²	Tỉ trọng ρ kg/m ³	σ/ρ	E/ ρ
Gỗ	10	3,3	144	0,069	0,023
Thép thường	500	210	7800	0,064	0,027
Thép không gỉ	980	185	7855	0,124	0,024
Al hợp kim	500	70	2810	0,178	0,025
Compozit nền polyme	1240	48	2000	0,620	0,024

Ngày nay trên thế giới đã có nhiều phần mềm rất thuận tiện cho việc lựa chọn vật liệu, một trong những phần mềm đó là CES (Cambridge Evaluation System). Dựa vào CES, có thể lựa chọn được hơn 3000 vật liệu, hơn 125 công nghệ khác nhau cho 15000 chi tiết các loại.

b. Phân loại vật liệu

Vật liệu kim loại: là vật liệu phổ biến nhất. Đặc điểm có liên kết kim loại (dạng liên kết tinh thể), dẫn điện tốt, có ánh kim, có thể biến dạng dẻo ngay ở nhiệt độ thấp, phần lớn chịu ăn mòn kém. Chúng có các loại:

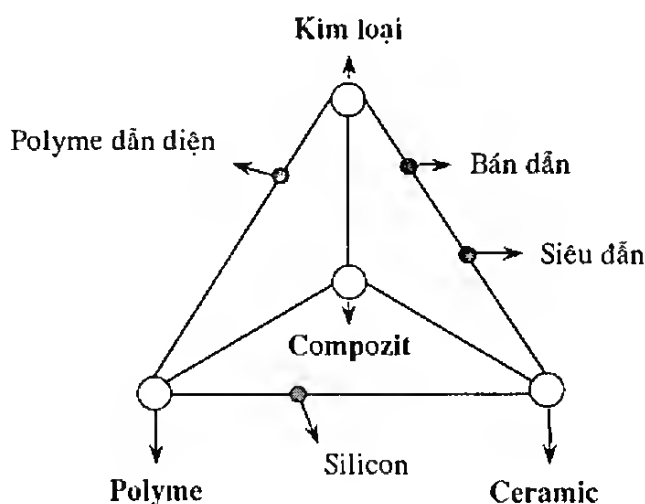
Kim loại đen: sắt và hợp kim của sắt, điển hình là gang và thép. Chúng có nhu cầu rất lớn.

Kim loại màu: là các kim loại khác trừ sắt. Chúng bao gồm các nhóm sau:

- Kim loại màu nặng: như Cu, Pb, Ni, Sn..có tỷ trọng $\rho = 7,1 \div 11,3 \text{ g/cm}^3$.
- Kim loại màu nhẹ: Al, Mg, Ti với tỷ trọng $\rho = 1,7 \div 4,5 \text{ g/cm}^3$.
- Kim loại màu quý: Au, Ag, Mo, W, Sb, As, Bi.
- Kim loại màu hiếm: Ce, La...

Các kim loại màu có thể được dùng ở dạng kết hợp thành các hợp kim của các kim loại màu khác nhau.

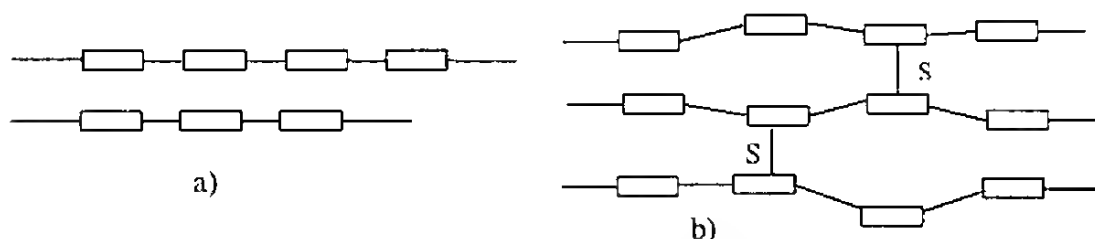
Hình 1.3. Phân loại các nhóm vật liệu.



Vật liệu vô cơ - ceramic: có liên kết đồng hoá trị (dương lượng), chủ yếu giữa kim loại và oxy, thí dụ SiO_2 : dẫn điện kém, có thể nhìn qua, không biến dạng dẻo được, rất bền hoá, nhiệt độ nóng chảy cao.

Vật liệu polyme: Có liên kết các phân tử theo mắt xích cũng như dạng sợi thẳng (hình 1.4a), có thể nối các mạng nhờ nguyên tử S trong caosu (hình 1.4b).

Vật liệu polyme dẫn điện kém, giòn ở nhiệt độ thấp, có thể biến dạng ở nhiệt độ hơi cao, chịu được ăn mòn ở nhiệt độ thường trong không khí, tỷ trọng nhỏ, nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ biến mềm thấp.



Hình 1. 4. Liên kết phân tử trong polyme.

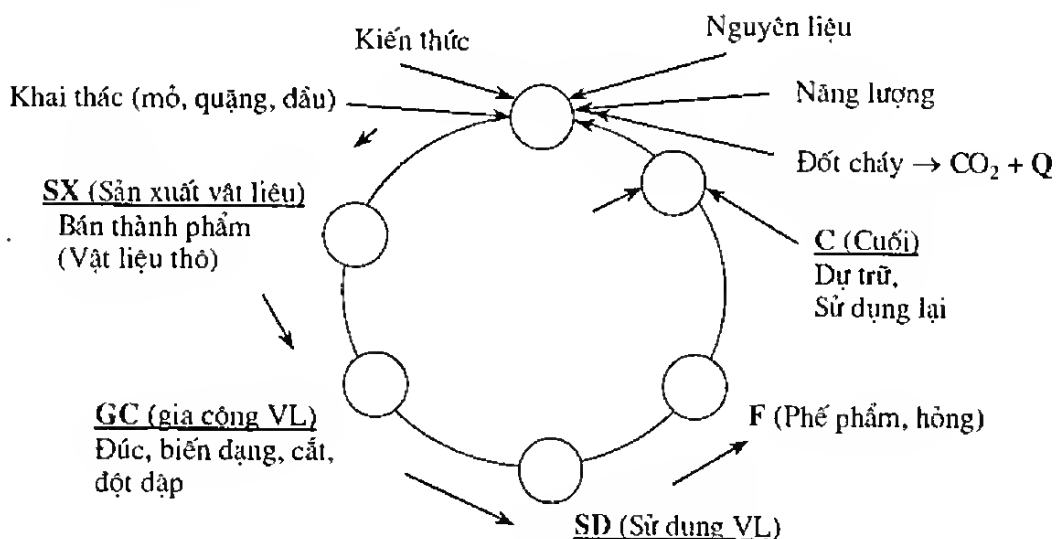
Vật liệu Compozit: Được phối hợp tối thiểu từ hai vật liệu khác nhau và có tính chất rất khác so với vật liệu ban đầu. Thí dụ: composit cốt sợi gồm các sợi mảnh rất bền trong nền mềm, chắc như bê tông-cốt thép. Trong bê tông-cốt thép, thép chịu ứng suất kéo còn bê tông chịu ứng suất nén và bao phủ cho thép không bị ăn mòn.

Nằm giữa các vật liệu kim loại và polyme còn có vật liệu polyme dẫn điện, giữa kim loại và ceramic có vật liệu bán dẫn và siêu dẫn, giữa ceramic và polyme có vật liệu silicon. Các vật liệu bán dẫn và silicon được sắp xếp không rõ rệt trong nhóm này.

Bảng 1.2. Phân loại vật liệu

	Vật liệu truyền thống	Vật liệu mới
Kim loại	Gang, thép.	Hợp kim nhẹ trên cơ sở Al, Ti...
Ceramic	Gốm từ đất sét, thủy tinh.	Ceramic kỹ thuật (gốm không oxit), thí dụ: • Si_3N_4 : bền và nhiệt độ cao. • SiC: chi tiết chịu mòn. • Thủy tinh Li: bền, chịu nhiệt, giãn nở ít.
Polyme	Etylen C_2H_4 Polyetylen - $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	Polyme chủng loại mới như polyme dẫn điện, polyme lai tạo...
Gỗ	Gỗ tấm, gỗ súc	Gỗ ép dăm, gỗ dán... Composit nền polyme sợi thủy tinh, sợi cacbon. Composit nền kim loại, sợi kim loại.....
		Vật liệu bán dẫn → Vi mạch Vật liệu quang, vật liệu từ ...

c. Quay vòng vật liệu



Hình 1.5. Quay vòng vật liệu.

Để nâng cao hiệu quả kinh tế và bảo vệ môi trường, phải luôn luôn đảm bảo sự quay vòng vật liệu trong quá trình trang bị thiết bị và thực hiện quy trình công nghệ. Sơ đồ quay vòng vật liệu được thể hiện trên hình 1.5.

d. Chọn phương pháp gia công

Một chi tiết hay sản phẩm có thể dùng nhiều phương pháp để gia công chế tạo. Việc lựa chọn phương pháp nào cần chú ý đến mấy vấn đề sau đây:

1- Xem xét thiết bị, đồ gá và dụng cụ của từng phương pháp. Ví dụ trục khuỷu động cơ có thể sản xuất bằng phương pháp đúc hoặc rèn. Gia công chất dẻo dùng tạo hình bằng chân không thì dụng cụ đơn giản nhưng bán kính góc và độ sâu bị hạn chế, dùng khuôn để chế tạo chi tiết bằng phun ép thì dụng cụ đắt tiền. Kim loại có thể cắt bằng hơi oxy - axetylen, bằng hồ quang hoặc bằng laze...

2- Phương pháp gia công còn phụ thuộc vào dùng chủng loại vật liệu. Khi dùng loại vật liệu khác so với thiết kế cần thay đổi kết cấu theo vật liệu, ví dụ thay tôn dày bằng tôn mỏng thì phải tăng cứng bằng sóng múi, tăng cứng bằng gờ ở lỗ, bích...

3- Tính toán giá thành toàn bộ quá trình sản xuất phải xét đến sản lượng nào thích hợp mà chọn phương pháp (chọn theo tính chất của sản xuất: đơn chiếc hay hàng loạt).

Trong công nghệ cơ khí, tỉ lệ các công nghệ truyền thống đã có những thay đổi cơ bản trong những năm vừa qua. Con số thống kê được cho ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Tỷ phần của các phương pháp gia công vật liệu

TT	Phương pháp công nghệ	Năm			
		1970 (%)	1975 (%)	1985 (%)	1995 (%)
1	Đúc	5,0	4,41	4,2	4,0
2	Rèn đập	7,2	7,43	10,9	14,6
3	Chất dẻo	—	1,97	2,4	2,8
4	Hàn	4,9	5,34	4,7	4,0
5	Gia công cơ	31,7	29,31	27,1	25,2
6	Gia công nhiệt	1,3	1,51	1,4	1,3
7	Lắp ráp	32,3	35,31	37,1	38,0
8	Sửa bề mặt	7,5	5,66	4,7	4,0
9	Gia công bằng điện	4,5	4,88	4,3	3,8
10	Công nghệ khác	5,9	4,18	3,0	1,5
	Tổng	100	100	100	100

Bảng trên cho thấy, trong ngành cơ khí tỉ trọng công nghệ rèn đập, công nghệ chất dẻo và công nghệ lắp ráp tăng rõ rệt. Đây là những công nghệ gia công không phôi, vừa có hiệu

quả kinh tế nhưng lại dễ cơ khí hoá và tự động hoá. Bảng trên cũng còn ý nghĩa hết sức to lớn với những nhà hoạch định chính sách đào tạo nhân lực, nên đầu tư vào những ngành nào để phù hợp với xu hướng phát triển của thế giới nhưng lại cân đối trong nền kinh tế của nước nhà. Việc lựa chọn phương pháp gia công nào cần phải phân tích các điều kiện cụ thể.

Thí dụ: Chọn công nghệ chế tạo clê hai đầu. Việc quyết định phương án công nghệ nào còn phụ thuộc vào tính chất của sản xuất. Nếu chỉ sản xuất 5 ÷ 10 chi tiết thì có thể đúc trong khuôn cát rồi sửa nguội. Sản lượng hàng trăm chiếc thì dùng phương pháp đúc mẫu chảy theo từng chùm chi tiết. Sản lượng hàng ngàn chiếc nên dùng phương pháp dập kim loại. Tuy rằng khuôn dập đắt hơn khuôn đúc nhiều lần. Ví dụ thứ hai, khi phải ghép nối các chi tiết ở trạng thái đặc biệt, thí dụ, ở nhiệt độ rất cao hoặc nhiệt độ rất thấp, ở trạng thái không trọng lượng trong vũ trụ, những chi tiết mà không thể dùng dụng cụ lắp ghép... thì phải dùng tới vật liệu nhớ hình.

Cùng với sự tiến bộ của khoa học, công nghệ vật liệu cũng đã có những tiến bộ vượt bậc. Đã có những phần mềm thiết kế rất hoàn chỉnh và sau đó là gia công trên máy nhờ sự trợ giúp của máy tính (CAD-Computer Added Design, CAM-Computer Added Machine). Các phương pháp hàn cắt laze; phun phủ plasma; phương pháp rapid prototyping dùng chế tạo nhanh chi tiết từ mẫu ban đầu.

Trong sản xuất ô tô thì polyme và ceramic được dùng nhiều để thay thế kim loại. Đồng thời có nhiều công nghệ mới ra đời giúp cho sự phát triển của vật liệu mới. Thí dụ, năm 1974 ra đời phương pháp chế tạo compozit mới thay thế phương pháp thủ công tên là R-RIM (Reinforced Reaction Injection Molding): trộn hai thành phần nhựa riêng cùng sợi thủy tinh ngắn rồi phun vào khuôn nhằm chế tạo chi tiết lớn như mũi, vỏ bèn đầu xe, chống va (parachoc bằng polyeste + sợi thủy tinh) đã làm giảm trọng lượng của xe khoảng 60%.

Từ 1970 compozit được dùng nhiều trong máy bay: Boeing 747 dùng compozit giảm trọng lượng 570 kg, máy bay Lockheed L1011 ÷ 500 dùng 1100 kg compozit giảm 366 kg trọng lượng, tiết kiệm 830 lít xăng/năm.

Ở tàu con thoi Shuttle, khung làm bằng hợp kim Al chịu nhiệt độ khoảng 175°C; vỏ là lớp chịu nhiệt (nhiệt độ -110° đến +1500°C) lớp bằng 30.000 viên ngói cỡ 200 × 200 × 50 làm bằng compozit xốp nhẹ (93% độ xốp). Đây là compozit thủy tinh gồm sợi thủy tinh đường kính (1 ÷ 4) μm, dài 3 mm và chất dính đặc biệt. Mặt ngoài ngói có phủ lớp thủy tinh borosilicat dày 300 μm để tạo độ đen, tăng khả năng bức xạ nhiệt.

Giới thiệu các phương pháp chế tạo các sản phẩm mỹ nghệ điển hình là Đúc dính lu (sản phẩm mỹ nghệ đơn chiếc).

Trước hết cần phân tích để đi đến lựa chọn vật liệu thích hợp.

1. Thạch cao phủ sơn: đây là phương pháp tạm thời vì thạch cao dễ vỡ, sơn không bền theo thời gian, dễ bị bong tróc.

2. Ximăng + phun kim loại: sản phẩm không đẹp.

3. Đúc, gang hoặc chì: chì dễ đúc nhưng chì độc và bề mặt chi tiết sẽ xỉn màu.

4. Nếu lựa chọn phương án đúc đồng thì việc chế tạo hợp kim và các phương pháp nấu luyện đòi hỏi có sự kiểm tra rất chặt chẽ vì đây là chi tiết thành mỏng, hình dáng phức tạp.

Có hai phương án công nghệ:

Phương án 1: phương pháp thủ công truyền thống, đúc liền khối. Quy trình sản xuất có thể tóm tắt như sau:

Mẫu đất sét → Mẫu thạch cao → Vật đúc thô → Sản phẩm.

Khuôn thạch cao → Khuôn đất → Đúc.

Phương án 2: phương án công nghiệp kết hợp giữa phương pháp truyền thống với kỹ thuật mới bằng cách ghép khuôn nhiều mảnh.

Mô hình sét → Mẫu chảy → Sản phẩm.

Mẫu thạch cao (một phần).

Trong công nghệ này vật đúc được chia thành nhiều phần có thể tách rời nhau. Khuôn đúc bao gồm hai phần, một phần làm khuôn thạch cao và phần lớn còn lại là khuôn đúc chính xác, khuôn cát thủy tinh lỏng. Sau đó ghép các phần khuôn lại với nhau rồi tiến hành rót.

Thí dụ khác để xem xét và so sánh khi chọn vật liệu chế tạo các loại dụng cụ:

1. Vật liệu nấu ăn

Cần phải lựa chọn xem vật liệu nào là thích hợp. Các loại vật liệu có thể dùng được là:

Al : Dẫn nhiệt, chống ăn mòn, dễ đập, rẻ, nhẹ, dễ xước, nếu anot hoá sẽ đẹp hơn.

Thép : Dẫn nhiệt và chống ăn mòn đều kém, cần tráng men; nếu làm bằng thép không gỉ inox thì đắt tiền.

Gang : Dẫn nhiệt kém nhưng giữ nhiệt tốt, cần tráng men để chống gỉ.

Đồng : Dẫn nhiệt tốt nhưng độc.

Gốm : Dẫn nhiệt kém, dễ vỡ, dễ làm sạch; pyrex khá hơn nhưng rẻ.

Gỗ : Dùng làm tay cầm.

Plastic : Dùng làm tay cầm, chất chống dính teflon dùng tráng trên thép, nhôm.

Khi quyết định chọn loại vật liệu nào, cần xem xét đến các mặt: giá thành vật liệu, khả năng chế tạo, hiệu quả sử dụng, tiêu thụ năng lượng, độ bóng đẹp bề mặt, khả năng làm sạch...

2. Công nghệ và vật liệu dùng chế tạo cánh tuabin thủy điện nhỏ

Có 3 phương án công nghệ chế tạo:

a. Đúc liền khối: Chi tiết ben đo liền kết cánh với thân là liền khối. Nhưng công nghệ đúc phức tạp, nếu một cánh có khuyết tật phải bỏ cả chi tiết, khó gia công sửa chữa.

b. Đúc từng cánh rời rồi hàn vào thân tuabin: Công nghệ đúc từng cánh một đơn giản hơn, nhưng đòi hỏi phải có công nghệ hàn tốt.

c. Phương án đúc cánh rời rồi ghép vào thân bằng những mộng mang cá: Cần phải gia công chính xác các mộng lắp ghép để đảm bảo cân bằng động cho tuabin khi làm việc.

Vật liệu làm cánh tuabin có thể là hợp kim đồng hoặc thép. Tổng hợp lại, có sáu phương án chế tạo chi tiết tuabin. Mỗi phương án có ưu nhược điểm của nó. Sử dụng phương án nào còn phụ thuộc vào điều kiện sản xuất, điều kiện gia công cơ khí, công nghệ hàn, lắp ghép...

SẢN XUẤT VẬT LIỆU KIM LOẠI

2.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP LUYỆN KIM

Quá trình luyện kim là quá trình chế tạo ra kim loại từ quặng có sẵn trong tự nhiên, chúng bao gồm ba bước:

- Chuẩn bị, xử lý quặng làm cho quặng giàu, đáp ứng tốt các quá trình sản xuất tiếp theo;
- Chế tạo vật liệu thô bằng cách tách kim loại khỏi các hợp chất trong các khoáng của quặng và loại bỏ các hợp chất của các kim loại khác;
- Tinh luyện vật liệu thô để đạt được kim loại có độ sạch mong muốn và tách các tạp chất khác ra khỏi kim loại.

Việc chọn các phương pháp chế tạo ra vật liệu thô và tinh luyện chúng tùy thuộc vào loại quặng, thành phần và hàm lượng của kim loại chứa trong quặng; cũng như các kim loại quý, có giá trị trong nó; như thu Au, Ag... trong quặng đồng; Co trong quặng niken.

Về cơ bản, có ba phương pháp chế tạo kim loại từ quặng là: hoá luyện, thuỷ luyện và điện luyện. Ngoài ra, có sự khác biệt trong công nghệ tách kim loại khỏi quặng: các nguyên tố có ái lực hoá học với oxy thấp như Fe, Ni, Cu, Co có thể hoàn nguyên bằng C hoặc H; còn các kim loại có ái lực hoá học cao với oxy như Al, Ti, Mg thì công nghệ sản xuất trở nên phức tạp hơn nhiều. Phương pháp hoá luyện đã tồn tại từ rất lâu và luôn là phương pháp được sử dụng nhiều nhất. Các kim loại quan trọng như Pb, Co, Fe, Cu, Ni, Ti chủ yếu hoặc hoàn toàn được sản xuất bằng phương pháp hoá luyện. Trong phạm vi giáo trình này, tác giả mới chỉ đề cập tới công nghệ sản xuất gang, thép và nhôm, đồng.

2.1.1. Chuẩn bị quặng

Quặng sau khi khai thác từ mỏ thường không thích hợp cho việc sản xuất ra kim loại vì thành phần kim loại trong nó thường chưa đủ cao (quặng chưa giàu). Vì vậy cần thiết phải xử lý quặng. Việc chuẩn bị quặng thường bao gồm quá trình làm giàu quặng và tạo cho quặng có độ cục nhất định. Muốn làm giàu quặng phải tách các phần tử không mong muốn ra khỏi quặng. Trước hết, phải đập, làm nhỏ và nghiền quặng. Trong điều kiện cần thiết phải hoà tách trong dung dịch và bằng các biện pháp thích hợp để tách tạp chất khỏi quặng. Các

phương pháp tách tạp chất đã được sử dụng là: Phương pháp tỷ trọng, phương pháp từ được dùng nhiều để xử lý quặng Fe và Ni. Một phương pháp quan trọng khác là phương pháp tuyển nổi.

Sau khi làm giàu quặng được nghiền nhỏ. Quặng tinh được gia công tiếp nhờ vè viên hay nhờ nung thiêu kết thành các cục có độ lớn thích hợp. Khi vè viên, có thể dùng thêm chất dính kết thành dạng các quặng ẩm, được đưa vào thùng quay. Sản phẩm nhận được là các cục có đường kính khoảng 10 mm. Sau đó, có thể nung chúng trong lò đứng, lò quay hoặc băng tải thiêu kết. Phương pháp vè viên hay được sử dụng cho quặng oxyt hơn là quặng sulfit. Đối với quặng sulfit của kim loại màu, việc tạo viên được thực hiện bằng quá trình thiêu kết; trong đó, việc thiêu kết được tiến hành trên băng tải; ở đây, các phần quặng được dính kết với nhau thành các tảng xộp. Các tảng này tiếp tục được đập và làm nhỏ tới độ hạt thích hợp. Qua thiêu kết, quặng đạt tới một trạng thái liên kết thuận lợi nhất cho sự nấu chảy. Nhờ vậy, quặng sulfit rất dễ chuyển biến thành sulfat để tan trong dung dịch hoặc thành oxyt để hoàn nguyên. Cũng như vậy, sự clorua hoá oxyt titan thành tetraclorittitan để xử lý là kết quả của quá trình nung thiêu kết. Một quặng sulfit chuyển thành quặng oxyt được hay không phụ thuộc vào ái lực hoá học của kim loại với lưu huỳnh và oxy. Sắt có ái lực hoá học với oxy mạnh hơn với lưu huỳnh bởi vậy sulfit sắt dễ bị phân huỷ nhờ nhiệt, nên có thể oxy hoá chúng thành oxyt nhờ nung thiêu kết; sulfit đồng ngược lại có ái lực hoá học với lưu huỳnh mạnh hơn với oxy.

2.1.2. Sản xuất kim loại thô

2.1.2.1. Hoả luyện kim

Việc sản xuất kim loại bằng phương pháp hoá luyện kim thường được thực hiện theo hai quá trình: Quá trình nấu chảy và quá trình thổi luyện. Mỗi quá trình thường được thực hiện trong một thiết bị riêng. Khi nấu chảy đồng, thường đã bao gồm hai quá trình đồng thời là nấu chảy và thổi luyện. Khi thực hiện hai quá trình nấu chảy và thổi luyện này, xảy ra việc tách các khoáng không cần thiết và các tạp chất không mong muốn. Ngoài ra, các nguyên tố chứa trong quặng được hoàn nguyên thành kim loại thô nhờ một trong hai quá trình đó. Các sản phẩm thừa của phản ứng sinh ra - phần lớn là các oxyt hoặc sulfit - sẽ hoà tan vào xỉ lỏng, nếu nó không tạo thành pha khí để thoát ra môi trường bên ngoài được.

Xỉ bao gồm các ion ở trạng thái lỏng. Trên cơ sở tỷ trọng nhỏ hơn tỷ trọng kim loại nên xỉ tự tách ra khỏi kim loại. Thường với mỗi giai đoạn nấu luyện lại phải tạo xỉ riêng cho nó. Trong một vài trường hợp, xỉ dùng để che phủ khi kim loại có hoạt tính với môi trường nấu; còn hầu hết trường hợp, xỉ hoạt tính được tạo ra để thực hiện một nhiệm vụ luyện kim nào đó. Trong giai đoạn chế tạo kim loại thô, xỉ được tạo thành từ các thành phần chủ yếu cấu thành silicat của chất bản, các oxyt của mề nấu kim loại và các chất cho vào làm nhiệt độ chảy giảm và tăng độ chảy loãng. Mặc dù công việc tạo xỉ là phần không thể bỏ qua của

quá trình hoà luyện kim, song về cơ sở kinh tế và kỹ thuật, lượng xỉ phải giữ ở mức thấp nhất cho phép. Muốn đạt được điều đó thì việc xử lý, gia công quặng trước đó phải được tiến hành cẩn thận.

Tính chất quan trọng của xỉ là độ bazơ. Đặc trưng bazơ hay axit của xỉ khi tiến hành nấu luyện phải căn cứ vào loại và lượng oxyt chứa trong nó. Các oxyt kim loại như CaO hoặc MgO là các oxyt mang tính bazơ, còn các oxyt của các nguyên tố phi kim như SiO₂ hoặc P₂O₅ mang tính chất axit. Xỉ trung tính gồm oxyt axit, thí dụ SiO₂ và oxyt bazơ, thí dụ CaO tạo ra thường có nhiệt độ nóng chảy thấp. Từ đó có thể thấy: trong xỉ bazơ có thể chứa oxyt axit và ngược lại. Oxyt axit là chất tăng độ chảy loãng cho xỉ bazơ và ngược lại. Trong rất nhiều quá trình luyện kim, thạch anh (SiO₂) và vôi (CaO) là chất làm chảy lỏng cho các phần tử tạp và các oxyt trong mẻ nấu kim loại. Để dự đoán tính chất của xỉ, người ta đưa ra độ bazơ R của xỉ:

$$R = \frac{\sum \text{oxyt bazơ}}{\sum \text{oxyt axit}}$$

Nếu $R > 1$: xỉ bazơ; $R < 1$: xỉ axit.

Oxyt như Al₂O₃ là oxyt lưỡng tính - có nghĩa là ở xỉ bazơ mạnh, chúng mang tính bazơ, còn trong xỉ axit mạnh, chúng lại mang tính axit.

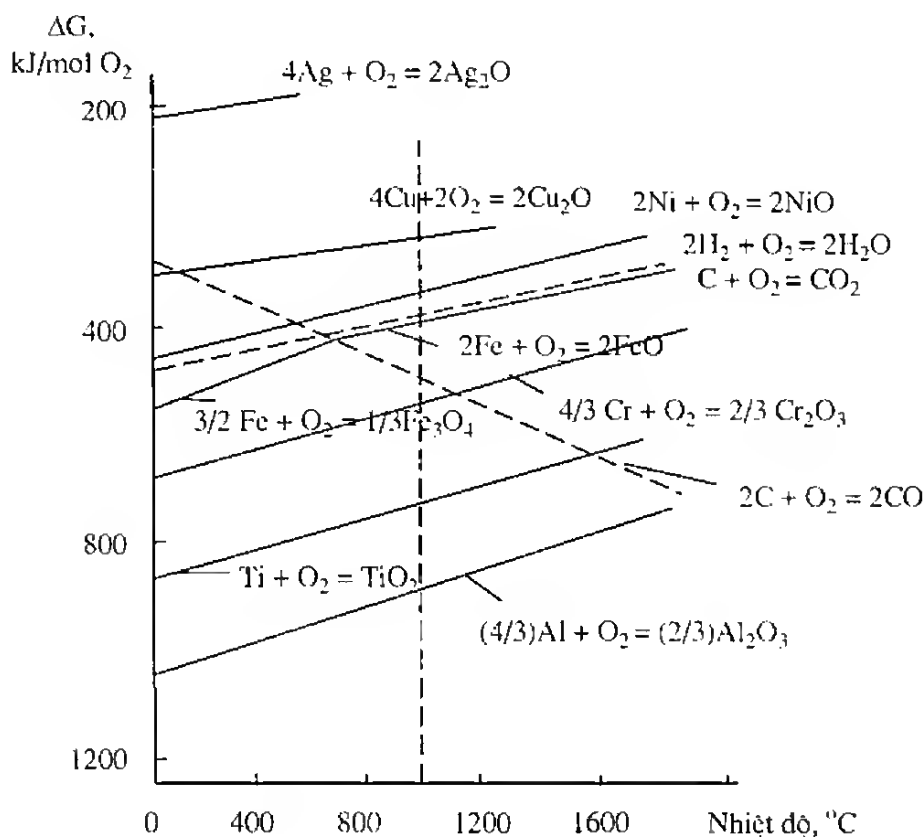
Quá trình nấu chảy có thể được tiến hành theo hai phương thức khác nhau. Nấu chảy hoàn nguyên (thí dụ ở lò cao) hoặc nấu chảy tinh quặng (thí dụ nấu đồng). Khi nấu hoàn nguyên, cần đưa quặng oxyt vào lò, nhờ xỉ có thể loại được tạp chất, đồng thời xảy ra quá trình hoàn nguyên oxyt kim loại thành kim loại thô. Phải điều chỉnh quá trình hoàn nguyên sao cho chỉ có oxyt kim loại được hoàn nguyên, còn các tạp chất và các nguyên tố không mong muốn sẽ tạo thành oxyt và được chứa trong xỉ. Chất hoàn nguyên có hiệu quả về mặt kỹ thuật và kinh tế là cacbon và hydro; đôi khi có thể dùng các nguyên tố phi kim ở dạng liên kết với kim loại rẻ như Na, Mg trong trường hợp sản xuất Ti.

Điều có ý nghĩa quyết định trong luyện kim là động học quá trình hoàn nguyên của cacbon, có nghĩa là hoạt tính của nó với oxy tăng khi tăng nhiệt độ; trong khi với các nguyên tố khác, hoạt tính lại giảm khi tăng nhiệt độ. Hình 2.1 cho thấy rõ enthalpi tạo ra các oxyt của các nguyên tố khác nhau phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ở phần trên của giản đồ bao gồm các nguyên tố có enthalpi tạo ra oxyt của nó thấp và ứng với các nguyên tố quí; còn phía dưới giản đồ gồm các nguyên tố có enthalpi tạo ra oxyt lớn, ứng với các nguyên tố tác dụng rất mạnh với oxy. Enthalpi của phản ứng kim loại/ oxyt kim loại càng lớn thì oxyt kim loại càng bền vững và khả năng hoàn nguyên nó càng khó khăn. Thí dụ ở 1000°C, oxyt sắt và oxyt niken bị cacbon hoàn nguyên, trái lại cacbon không thể hoàn nguyên được oxyt titan và oxyt nhôm. Giản đồ cũng chứng minh một điều lý thú là: ở nhiệt độ thấp hydro là chất hoàn nguyên có hiệu quả hơn cả cacbon.

Stên đồng là hỗn hợp các sulfit kim loại như Cu_2S và FeS và chất thải. Sự nấu chảy stên đồng là bước hoá luyện kim đầu tiên quặng đồng và niken. Nhờ bước này mà các tạp chất bị loại bỏ và khi nấu luyện, các nguyên tố không mong muốn sẽ bị oxy hoá và đi vào xỉ.

Phần lớn các stên đồng được đưa vào thổi luyện trong lò thổi để thu hồi kim loại thô. Ở đây, xảy ra quá trình oxy hoá có chọn lọc nhờ việc thổi không khí hoặc khí chứa oxy và các oxit của kim loại tạp được đưa vào xỉ. Các kim loại thô nhận được cần tinh luyện tiếp.



Hình 2.1. Enthalpi tạo thành phản ứng kim loại / oxit kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ.

2.1.2.2. Thuỷ luyện

Theo phương pháp sản xuất kim loại bằng thuỷ luyện, các nguyên tố kim loại được kiềm hoá từ quặng nhờ chất lỏng hoạt tính - thường là axit sulfuric, đôi khi là amoniắc. Sự kiềm hoá quặng có thể được thực hiện cả vào lúc quặng được khai thác và xử lý trong bể chứa hoặc giữ trong thiết bị tích tụ quặng lớn, cả trong điều kiện thuận tiện nhất, tức là quặng xộp và những khoáng xung quanh không bị thấm thấu gặp trực tiếp trong mỏ quặng. Phương pháp này xảy ra chậm chạp nhưng chi phí lại thấp. Để tăng tốc độ phản ứng, cần

chọn một cách tối ưu các thông số công nghệ như nhiệt độ, áp suất, môi trường phản ứng... Phương pháp này thường được sử dụng cho các quặng nghèo hoặc không thích hợp và chủ yếu cho các quặng đồng, niken và coban.

Dung dịch thu được sau khi làm sạch, tiếp tục được gia công hoá hay điện ly sẽ cho các kim loại hoà tan ở dạng ion. Sự kết tủa hoá học là kết quả của việc nhường điện tử của ion kim loại cho kim loại khác hoạt tính hơn nhưng lại rẻ hơn (thí dụ $\text{Cu}^{++} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$). Cũng như vậy, từ một dung dịch của Cu và Ni, ion đồng có thể bị kết tủa khi có bột niken mới đưa vào.

Sự thoát kim loại nhờ phương pháp điện ly thường đắt hơn phương pháp kết tủa hoá, nhưng lại cho sản phẩm sạch hơn và do đó, tiết kiệm được giá thành tinh luyện về sau.

2.1.2.3. Luyện điện phân

Các kim loại không quý thường không bị phân giải trong chất điện phân chứa nước (hydro?). Trong các điều kiện cần thiết, các hợp chất nóng chảy của nó phải được phân tách ra bằng phương pháp điện phân. Điều đó là rất khó vì các hợp chất này, thí dụ các oxyt kim loại thường có nhiệt độ nóng chảy rất cao. Cách giải quyết là đưa hợp chất kim loại này vào trong chất điện ly có nhiệt độ chảy thấp không chứa nước. Khi sản xuất nhôm, chính criolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ là dung dịch hoà tan cho oxyt nhôm Al_2O_3 . Hai hợp chất này tạo ra điểm cùng tinh ở 10% Al_2O_3 có nhiệt độ chảy là 962°C , thấp hơn nhiều nhiệt độ chảy của criolit (1008°C) và Al_2O_3 (2050°C).

2.1.3. Sản xuất kim loại thông dụng

2.1.3.1. Tinh luyện kim loại thô

Để tinh luyện kim loại thô, có thể sử dụng ba phương pháp khác nhau. Phương pháp có ý nghĩa nhất là phương pháp hoá luyện. Phương pháp tinh luyện điện phân - thường là bước tinh luyện tiếp theo, được dùng rất nhiều trong quá trình sản xuất đồng sạch. Phương pháp tinh luyện hoá được sử dụng có giới hạn hơn.

Phương pháp hoá luyện có nghĩa là kim loại được làm sạch trong trạng thái nóng chảy. Các nguyên tử của các nguyên tố tạp chất hoà tan vào kim loại nóng chảy. Việc tinh luyện được tiến hành theo nguyên tắc làm sao cho kim loại lỏng hoà tan càng ít kim loại tạp càng tốt. Điều đó có thể thực hiện được nhờ các phương pháp thay đổi áp lực (khử khí chân không, thổi khí trơ) hoặc thay đổi nhiệt độ (tiết pha quá bão hoà, luyện vùng, Destilliere), nhưng trước hết có thể đưa vào mẻ lỏng các nguyên tố có ái lực hoá học với tạp chất cao hơn kim loại cơ sở với tạp chất; từ đó tạo ra hợp chất không hoà tan để tách chúng khỏi kim loại. Hợp chất có thể ở dạng khí (như khử S và C bằng O_2), là pha rắn (thí dụ khử oxy cho thép bằng Al) hoặc tạo xỉ tỷ trọng nhẹ để nổi (thí dụ khử S bằng vôi).

Tinh luyện điện phân thường xảy ra rất chậm nên là phương pháp tinh luyện tương đối đắt, nhưng so với phương pháp hoà tinh luyện có hai ưu điểm: Độ sạch cao và có thể thu được các kim loại quý chứa trong kim loại cơ sở. Trong quá trình điện phân, kim loại được rót thành các tấm anot, dưới tác dụng của điện thế bên ngoài, anot hoà tan vào dung dịch điện ly và phóng điện, bám và tạo nên từng lớp mỏng có độ sạch rất cao lên catot. Các kim loại khác cũng tan trong dung dịch chất điện ly và tồn tại ở đây. Nếu điện thế phóng điện của tạp chất này cũng gần với điện thế phóng điện của kim loại thì sau điện phân chúng cũng nằm trên catot. Trong trường hợp này, cần phải ngăn cách bể điện phân giữa anot và catot bằng một Diaphragma. Nhờ vậy, chỉ có chất điện ly chứa kim loại anot là qua được, còn tạp chất bị ách lại và kết tủa. Nếu điện thế phóng điện của tạp chất này không gần với điện thế phóng điện của kim loại thì chúng được giữ lại trong chất điện phân và theo thời gian lại phải làm sạch chất điện phân. Các nguyên tố quý do điện thế điện cực của mình mà không hoà tan vào dung dịch điện phân và cùng dương cực tan lẫn vào bùn. Từ đó, có thể thu hồi được.

Trong phương pháp tinh luyện hoá học, có thể các hợp chất kim loại dạng hơi (thí dụ Ni-carbonyl) được tạo thành, hoặc kim loại mong muốn được chiết tách ra khỏi kim loại thô nhờ chất kiềm chọn lọc. Từ hợp chất dạng khí hoặc dung dịch lỏng, người ta thu được kim loại ở dạng tương đối sạch nhờ sự phân huỷ nhiệt hay sự tiết pha.

2.1.3.2. Hợp kim hoá

Việc sản xuất các hợp kim kỹ thuật thường được tiến hành ở trạng thái lỏng vì nhờ vậy, các nguyên tố hợp kim mới hoà tan dễ dàng và phân bố nhanh và đồng đều. Dựa trên cơ sở các tính chất khác nhau (nhiệt độ nóng chảy, tính chất kinh tế, khả năng oxy hoá, tính công nghệ) mà các nguyên tố thường không được đưa vào ở dạng kim loại sạch mà ở dạng hợp kim trung gian (bao gồm nguyên tố hợp kim với kim loại nền cơ sở). Thí dụ, để hợp kim hoá cho gang thép, người ta dùng các loại ferô, thí dụ FeMn, FeSi, FeCr, FeTi... Lượng Fe trong các ferô nhiều C thường dưới 50%.

Thời điểm đưa các nguyên tố hợp kim vào gang thép cũng rất quan trọng. Các nguyên tố có ái lực hoá học mạnh với oxy như Cr, Ti, Al được đưa vào sau khi đã khử oxy tốt trong điều kiện trung tính hay hoàn nguyên để ít bị cháy hao. Tuy nhiên, việc đưa chúng vào phải có đủ thời gian để chúng có thể hoà tan và phân bố đều trước khi rót kim loại. Các nguyên tố có ái lực hoá học với oxy yếu như Ni, Cu thì được đưa vào nhờ hợp kim dạng thỏi cùng phối liệu và điều chỉnh lại trước khi rót.

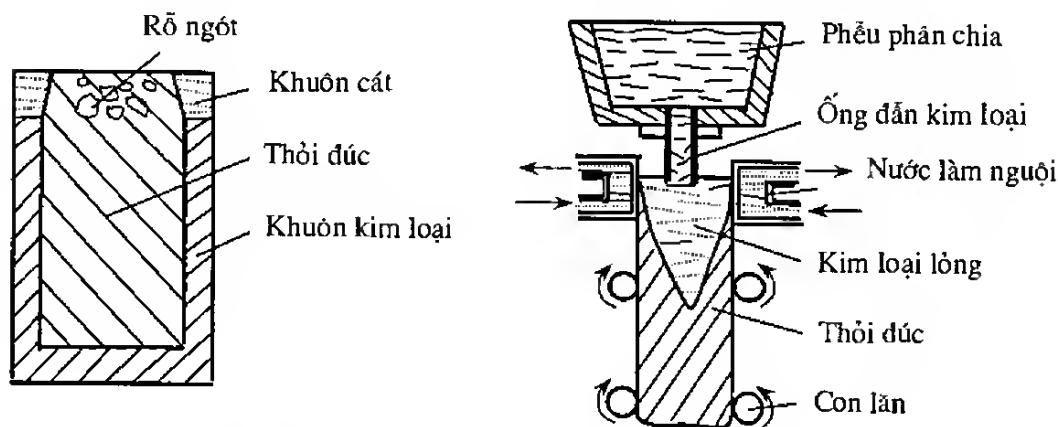
2.1.3.3. Rót và biến dạng kim loại

Nhiệt độ rót kim loại tối ưu đạt 50⁰C trên đường lỏng. Nhiệt độ thấp hoặc cao sẽ làm thỏi đúc bị phế phẩm. Khi đúc thỏi tĩnh thường bị rỗ ngót ở phần trên thỏi, ở vị trí khuôn cát

vì đây là nơi thổi đúc đông đặc cuối cùng. Thổi đúc liên tục, trái lại không bị ngót nên mang tính kinh tế, kỹ thuật sâu sắc. Vì vậy, phương pháp đúc liên tục được sử dụng rất rộng rãi. Phương pháp đúc tĩnh trong tương lai chỉ được đúc các loại thép đặc biệt, số lượng ít.

Ở phương pháp đúc liên tục, kim loại lỏng được đông đặc liên tục trong khuôn kim loại bằng đồng, được làm nguội bằng nước, chỉ một lớp mỏng sát khuôn dày $10 \div 15$ mm. Tâm của thổi đúc còn lỏng sẽ được đông đặc hoàn toàn khi thổi được kéo với tốc độ hợp lý. Phương pháp đúc liên tục cho phép tận thu được kim loại, chất lượng thổi đúc tốt, đồng nhất, tổ chức kim loại mịn.

Có hai phương thức rót kim loại lỏng: rót thổi và rót liên tục, hình 2.2.

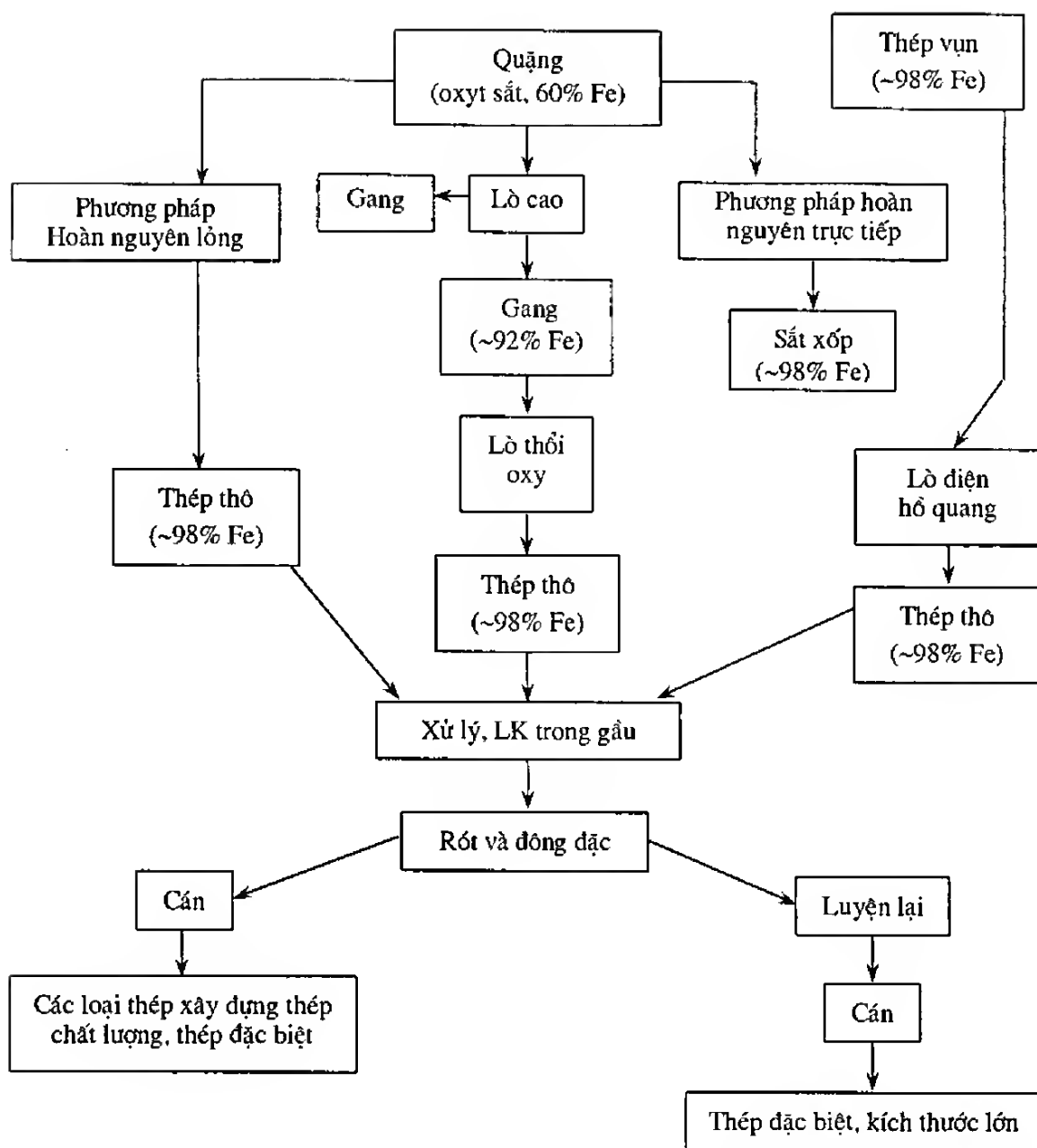


Hình 2.2. Đúc thổi: a. đúc thổi tĩnh; b. đúc thổi liên tục.

Các thổi đúc nhận được bằng phương pháp đúc tĩnh và đúc liên tục tiếp tục được gia công biến dạng bằng phương pháp cán nóng (biến dạng lần một). Sau đó, chúng được cán tinh định hình dạng bán thành phẩm. Trong quá trình cán, kim loại bị biến dạng, kết tinh lại làm cho hạt tinh thể nhỏ mịn, các dạng rỗ được hàn dính lại, tính chất cơ học của sản phẩm được nâng cao. Tuy nhiên, người ta chỉ cán và biến dạng các vật liệu dẻo. Vật liệu đúc sẽ được rót khuôn để tạo phôi cho các ngành công nghiệp khác nhau.

2.2. SẢN XUẤT GANG LÒ CAO

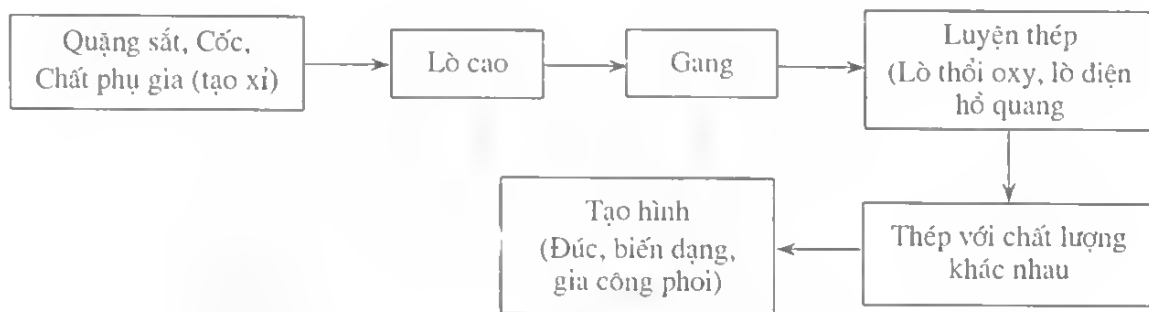
Công nghệ luyện gang lò cao là một công nghệ cơ bản để sản xuất gang thép. Chúng ngày càng được hoàn thiện và đạt được tính ổn định rất cao. Hiện tại, lò cao vẫn là thiết bị cung cấp gang (dạng thổi hay lỏng) cho các công nghệ luyện thép và là phối liệu chủ yếu để sản xuất các mác gang đúc khác nhau. Ngoài ra, còn các phương pháp sản xuất thép từ quặng sắt như phương pháp hoàn nguyên lỏng và hoàn nguyên trực tiếp. Hình 2.3 cho thấy nguyên lý chung các công đoạn sản xuất gang và thép.



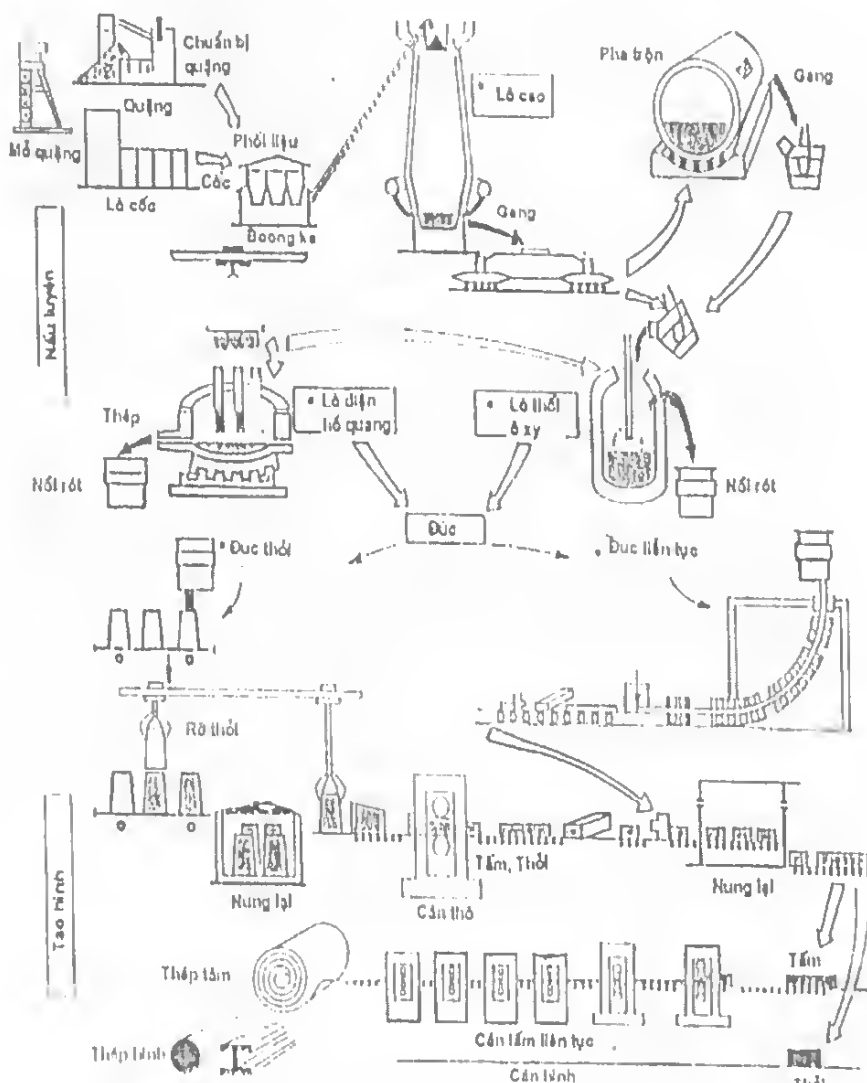
Hình 2.3. Các công đoạn sản xuất gang và thép.

2.2.1. Dây chuyền công nghệ Luyện - Đúc - Cán

Dây chuyền công nghệ luyện gang lò cao, sản xuất thép (bằng phương pháp lò thổi đỉnh oxy và lò điện hồ quang) và cán được thể hiện trên hình 2.4. Dây chuyền này có thể tóm tắt lại theo sơ đồ sau:

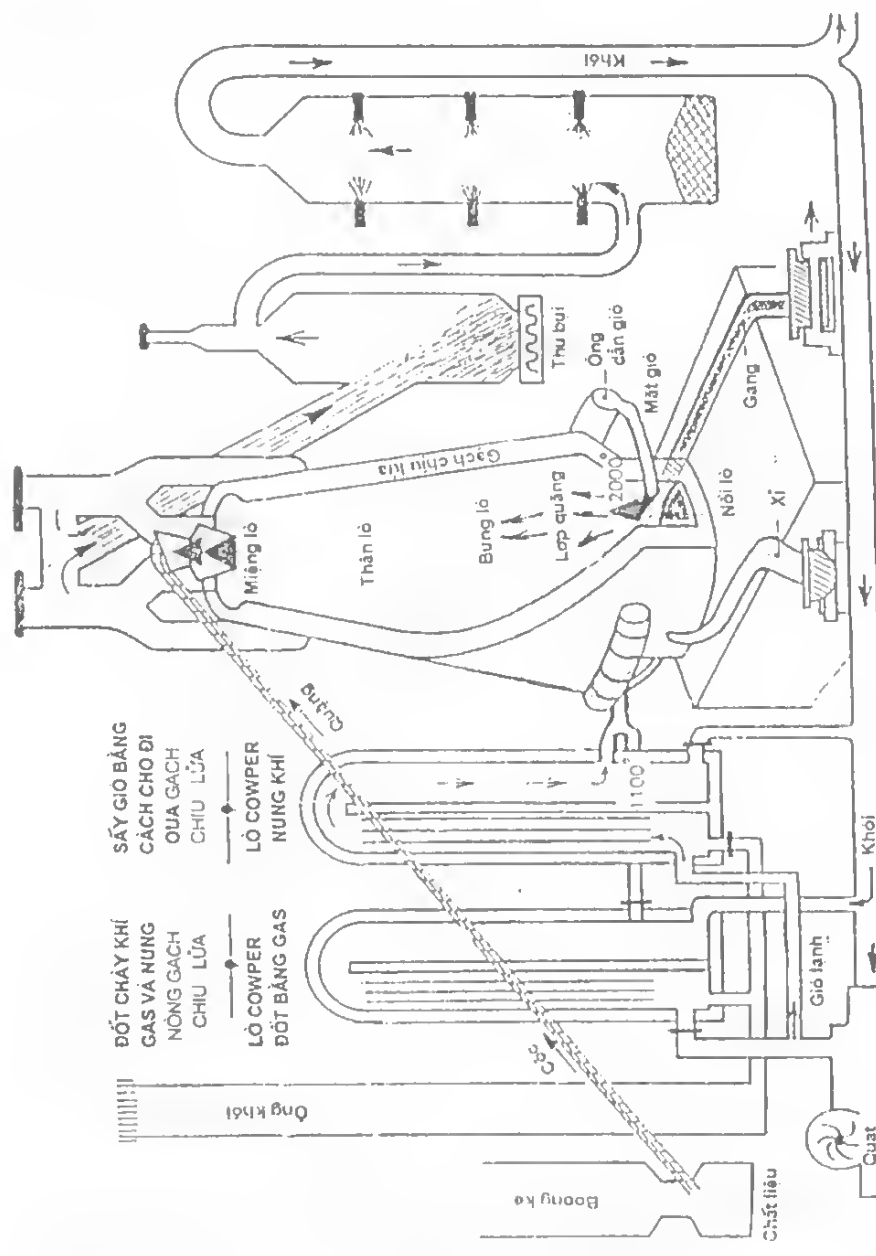


Hình 2.4. Mô hình khối dây chuyền Luyện - Đúc - Cán.



Hình 2.5. Dây chuyền Luyện - Đúc - Cán.

2.2.1.2. Luyện gang lò cao (hình 2.6)



Hình 2.6. Sơ đồ luyện gang lò cao.

a. Nguyên vật liệu

1. Quặng sắt và xử lý quặng

+) Quặng sắt:

Sắt chiếm tỷ lệ lớn thứ hai (4,2%) sau nhôm ở trong vỏ trái đất. Sắt thường tồn tại ở

dạng hợp chất hoá học như Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3 . Lăn vào quặng sắt còn có các chất bẩn như cát, đất sét...

Lượng Fe trong các oxyt sắt $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ và $\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ có thể tính được như sau:

$$\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2,56}{2,56 + 3,16} = 70\%$$

$$\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{3,56}{3,56 + 4,16} = 72,4\%$$

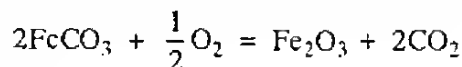
Do có các chất bẩn, lượng Fe trong các loại quặng khác nhau thì khác nhau và chúng được đánh giá là “giàu” hoặc “nghèo”. Quặng sắt có các loại sau:

Quặng manhêtit (quặng sắt từ): có oxyt sắt chủ yếu ở dạng Fe_3O_4 , lượng Fe chiếm từ 45 đến 70%. Chúng được coi là quặng giàu khi đạt trên 60%Fe. Manhêtit ở dạng chắc đặc nên khó hoàn nguyên.

Quặng hématit (quặng sắt đỏ): chứa chủ yếu Fe_2O_3 , chiếm từ 40 đến 60%Fe. Chúng được coi là quặng giàu khi đạt trên 50%Fe. Quặng này dễ hoàn nguyên hơn quặng manhêtit.

Quặng limonit (quặng sắt nâu): sắt nằm ở dạng $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, hay gặp loại $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Lượng Fe chiếm từ 30 đến 45%. Chúng được coi là quặng giàu khi đạt trên 45%Fe. Loại quặng này nghèo Fe nhưng dễ hoàn nguyên do độ xốp cao (khi nung sẽ thoát nước để lại nhiều lỗ xốp).

Quặng cacbonat sắt (FeCO_3): Lượng Fe chiếm từ 25 đến 40%. Chúng được coi là quặng giàu khi đạt trên 38%Fe. Khi nung nóng sẽ xảy ra phản ứng:



+) Dây chuyền xử lý quặng:

Dây chuyền xử lý quặng bao gồm: làm giàu quặng, tạo viên và thiêu kết

Làm giàu quặng: gồm các bước rửa bằng nước (3m^3 nước cho 1 tấn quặng) đập nhỏ, phân loại từ (nếu là quặng FeCO_3 thì phải nung).

Tạo viên và thiêu kết: Với quặng kích thước dưới 5 mm được ép thành viên rồi đem thiêu kết ở $900 \div 1300^\circ\text{C}$. Với quặng bụi, kích thước dưới 0,2 mm được trộn với nước và vè viên rồi đem thiêu kết. Nhờ đất sét có trong quặng mà các viên được liên kết với nhau.

2. Nhiên liệu

Dùng trong lò cao chủ yếu là than cốc mỡ. Cốc lò cao phải đảm bảo hai chức năng: cung cấp nhiệt khi cháy và cung cấp C, CO cho quá trình hoàn nguyên quặng sắt. Yêu cầu với than là phải có độ bền nhiệt tốt, độ xốp cao và khả năng phản ứng (cháy ra CO) lớn. Ngoài than cốc nếu thiếu than, có thể pha thêm than gầy, than gỗ. Để tăng cường sự cháy có thể phun thêm nhiên liệu phụ như: nhiên liệu khí (khí tự nhiên, khí lò cốc hoá), nhiên liệu rắn (bột than) hoặc nhiên liệu lỏng (dầu mazut, dầu nặng...).

3. Chất phụ gia (chất tạo xỉ)

Do trong quặng, than, tường lò... có chứa các chất bẩn, trong quá trình nấu luyện sẽ đưa các loại tạp chất vào trong lò, gây khó khăn cho quá trình luyện và làm gang bị bẩn. Vì vậy, cần đưa thêm các chất phụ gia vào lò để phối hợp với các tạp chất đã nêu để tạo xỉ, tách chúng ra khỏi gang và loại chúng ra khỏi lò. Có hai loại chất phụ gia:

- Chất phụ gia bazơ: được dùng cho chất bẩn mang tính axit. Chúng gồm các loại: Vôi (CaO), dolômít ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) và huỳnh thạch CaF_2 .

- Chất phụ gia axit: được dùng cho chất bẩn mang tính bazơ. Chúng gồm cát thạch anh (SiO_2), thạch đất sét ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) và quặng axit silisic (H_2SiO_3).

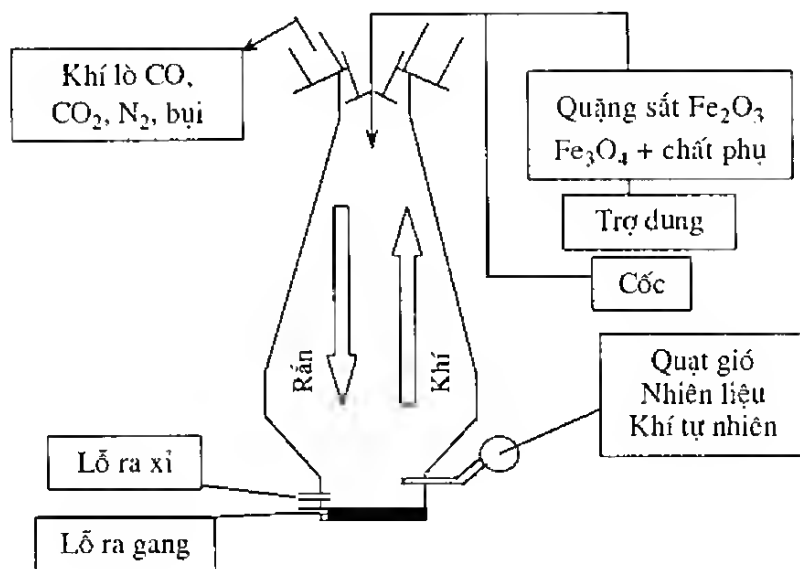
b. Quá trình luyện gang trong lò cao

1. Các dòng nguyên vật liệu

Được chuyển động ngược chiều nhau (hình 2.7)

Quặng sắt, trợ dung và nhiên liệu (than cốc) đi từ trên đỉnh lò đi xuống phía dưới, khí lò do than cháy tạo thành đi từ phía dưới lên phía trên. Tại vùng nóng chảy và phản ứng, quặng sắt sẽ bị nấu chảy và bị khử oxy để tạo thành Fe nguyên chất. Quá trình vận chuyển xuống phía dưới, Fe sẽ hoà tan thêm một số nguyên tố để hình thành nên gang.

Nguyên vật liệu rắn chuyển động từ trên xuống dưới, khí lò chuyển động từ dưới lên trên. Sự tiếp xúc giữa hai dòng vật liệu sẽ xảy ra quá trình trao đổi nhiệt và quá trình hoá lý ở trong lò.



Hình 2.7. Sơ đồ chuyển động của nguyên vật liệu và khí trong lò cao.

2. Sự cháy của than

Gió nóng $1000 \div 1200^{\circ}\text{C}$ được thổi vào lò sẽ đốt cháy than và toả ra một lượng nhiệt rất lớn. Do đó, nhiệt độ khí lò lên tới $1900 \div 2200^{\circ}\text{C}$. Sản phẩm của sự cháy là CO , H_2 , N_2 .

Gió vào lò với áp suất rất lớn (có động năng lớn) tạo ra một vùng xoáy làm cho than cốc cháy tốt. Các vùng này được nối với nhau tạo thành vành đai oxy hoá quanh vùng mắt gió.

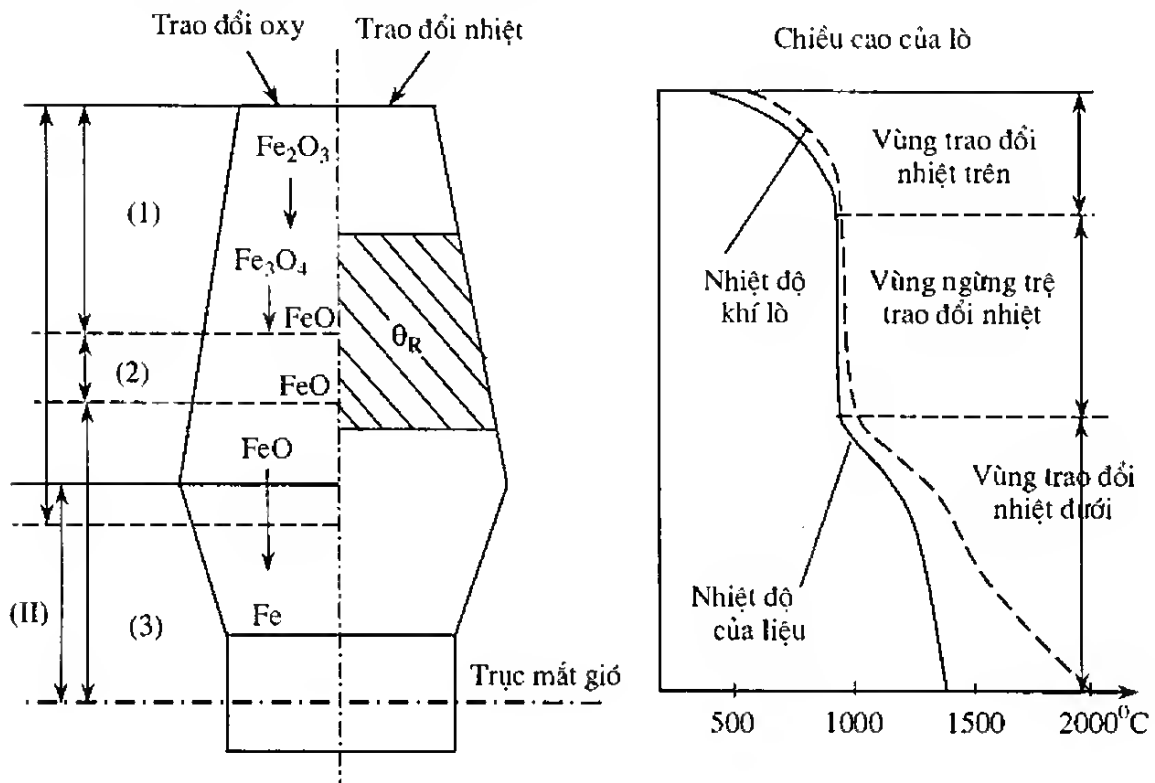
Khí lò chuyển động từ dưới lên trên và trao nhiệt cho dòng nguyên vật liệu đang chuyển động ngược chiều. Tới miệng lò, nhiệt độ chỉ còn $200 \div 300^{\circ}$. Có ba vùng trao đổi nhiệt, hình 2.8.

Vùng trao đổi nhiệt trên là vùng truyền nhiệt đơn giản giữa khí lò và liệu. Vùng này ít có sự trao đổi chất.

Vùng đỉnh trệ trao đổi nhiệt: Ở đây, nhiệt độ khí lò hầu như không thay đổi.

Vùng trao đổi nhiệt dưới: Do nhiệt độ khí lò cao nên có sự trao đổi nhiệt và chất rất mạnh.

Hiệu suất sử dụng nhiệt trong lò cao đạt tới 80%.



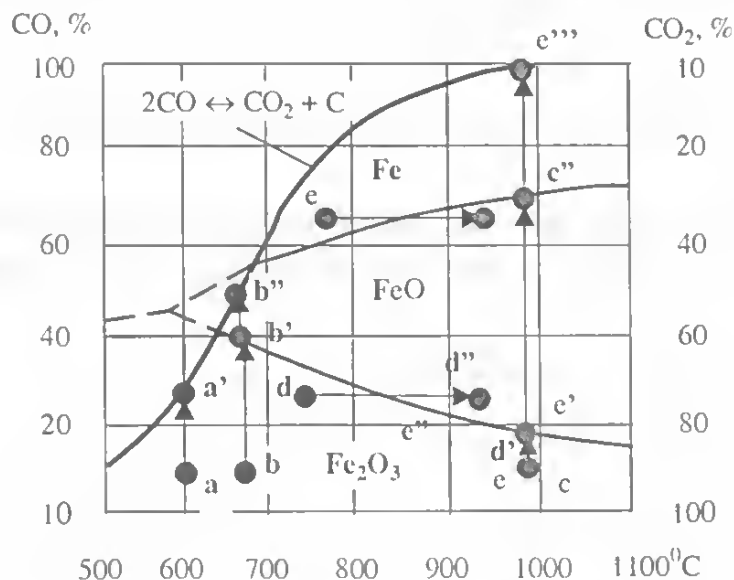
Hình 2.8. Sự trao đổi nhiệt và trao đổi hoá trong lò cao:

(I): hoàn nguyên gián tiếp; (II): hoàn nguyên trực tiếp;

(1): vùng trao đổi hoá trên; (2): vùng ngừng trao đổi hoá; (3): vùng trao đổi hoá dưới.

Trong quá trình lò cao, sự cân bằng giữa C, CO và CO₂ theo nhiệt độ tuân theo sự cân bằng Boudouard (hình 2.9).

Ở giản đồ này, các oxyt Fe₂O₃ và Fe₃O₄ được viết gộp lại thành Fe₃O₄. Đây là giản đồ cân bằng của CO/CO₂ và Fe₂O₃/FeO/Fe theo nhiệt độ. Thành phần khí lò cao, đặc biệt trong vùng nhiệt độ làm việc chủ yếu là CO. Khi nhiệt độ khí lò $\geq 1100 + 1200^{\circ}\text{C}$, ta có 100% CO.



Hình 2.9. Giản đồ Baur - Glaessner.

Các quá trình hoá lý

Theo giản đồ Baur - Glaessner, tùy theo nhiệt độ, có các hệ thống cân bằng sau:

Ở nhiệt độ $< 570^{\circ}\text{C}$, ta có hệ thống cân bằng: Fe - Fe₃O₄ - Fe₂O₃

Ở nhiệt độ $> 570^{\circ}\text{C}$, ta có hệ thống cân bằng: Fe - FeO - Fe₃O₄ - Fe₂O₃

Ở các trạng thái a, b, c, d, khí và oxyt Fe sẽ phải chuyển dịch theo hướng đạt trạng thái cân bằng (để đạt trạng thái a', b'', c''', d'').

*) Quá trình hoá lý trong lò cao

Trong lò cao, quặng sắt được hoàn nguyên theo hướng:

Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe và bao gồm hai quá trình:

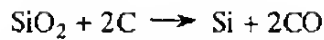
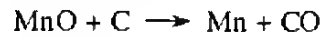
- Hoàn nguyên gián tiếp xảy ra ở nhiệt độ thấp ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Đặc trưng của phản ứng hoàn nguyên oxyt Fe bằng khí CO:



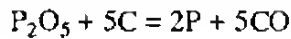
- Hoàn nguyên trực tiếp bằng C xảy ra ở nhiệt độ $> 1000^{\circ}\text{C}$.



Ngoài việc hoàn nguyên oxýt sắt, các oxýt khác cũng được hoàn nguyên trực tiếp bằng C. Các phản ứng này được mô tả như sau:



Hai phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ cao và không hoàn toàn.

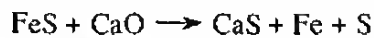


Phản ứng này xảy ra hoàn toàn.

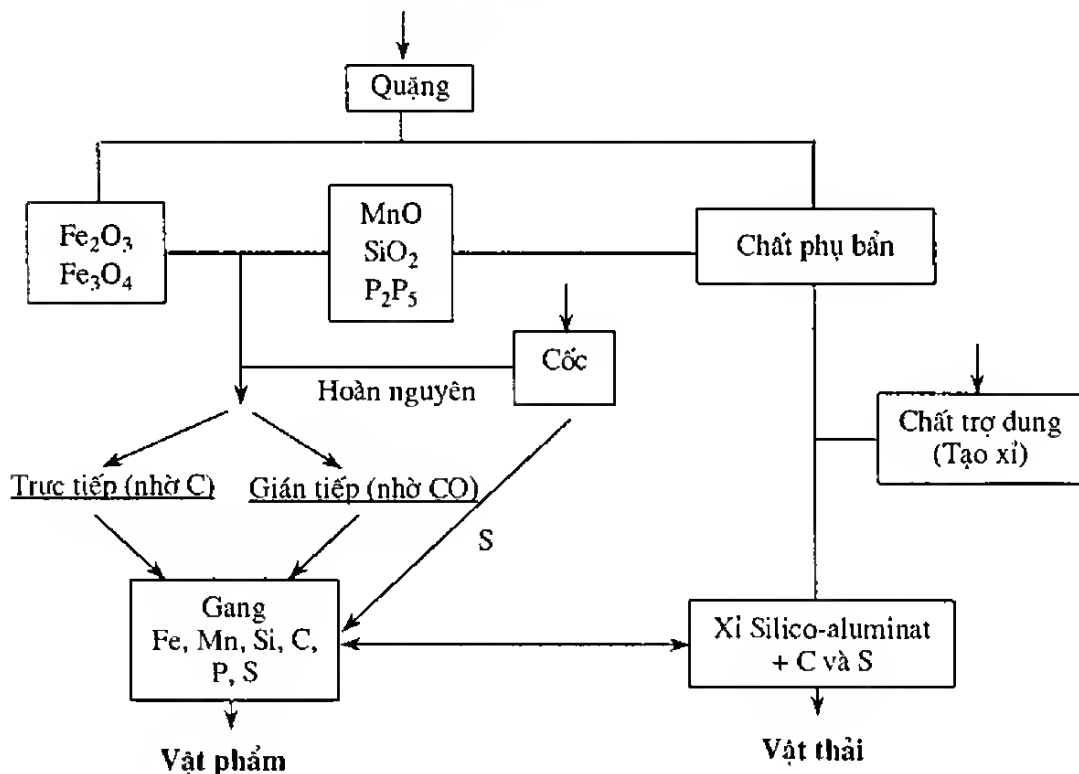
Ngoài ra, S được thấm vào gang từ than cốc. Lượng S thấm vào còn phụ thuộc vào độ bazơ của xỉ. Độ bazơ (R) được tính bằng công thức:

$$R = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{\text{SiO}_2}$$

Nếu xỉ có tính bazơ, S trong gang sẽ được khử theo phản ứng sau:



*) Sơ đồ công nghệ sản xuất gang lò cao (hình 2.10)



Hình 2.10. Sơ đồ công nghệ quá trình luyện gang lò cao.

Gang lò cao có sáu mức: Liên Xô cũ có AK₀ tới AK₅ còn Việt Nam là GD₀ tới GD₅.

Lượng xỉ dùng trong lò cao chiếm tới 0,4 ÷ 0,8 tấn /1 tấn gang. Khi tháo xỉ, chúng được phun nước làm nguội nhanh thành các hạt mịn, sau đó được sử dụng vào mục đích riêng. Xỉ axit được chế tạo thành vật liệu lát đường đi, còn xỉ bazơ được dùng để sản xuất vữa hồ, xi măng trong xây dựng. Khí thải của lò cao chứa thành phần/%/: 8 ÷ 10% CO₂, 25 ÷ 30% CO, 1 ÷ 4% H₂, 55 ÷ 60% N₂. Bụi lò cao chiếm tới 10 ÷ 30 g/m³ khí. Với lò cao trung bình, lượng bụi tạo ra trong một ngày tới 30 ÷ 90 tấn. Cần phải xử lý khí thải lọc bụi để giữ môi trường trong sạch.

2.3. LUYỆN THÉP

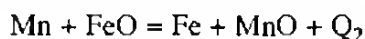
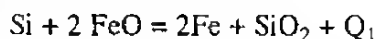
Thép là hợp kim trên cơ sở sắt có chứa ≤ 2% C, ngoài ra còn chứa lượng nhỏ các nguyên tố như Si, Mn, P, và S. Như vậy, so với gang, thép chứa các nguyên tố Si, Mn, P, và S thấp hơn nhiều. Vì thế, thép có độ bền, tính dẻo dai, khả năng biến dạng tốt nhưng lại có nhiệt độ chảy cao hơn.

Thành phần (%) của gang lò cao và thép thường dao động như sau:

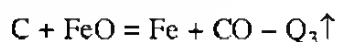
	C	Si	Mn	P	S	Fe
Gang	3,0 ÷ 4,2	0,3 ÷ 2,5	0,5 ÷ 1,5	0,1 ÷ 2,2	0,02 ÷ 0,12	Còn lại
Thép	0,05 ÷ 1,5	0 ÷ 0,5	0,3 ÷ 1,5	< 0,05	< 0,05	Còn lại

2.3.1. Quá trình hoá lý trong luyện thép

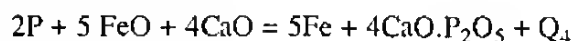
Trong quá trình chế tạo thép, trong phối liệu thường có gang lò cao (70 ÷ 100% gang lỏng lò cao trong quá trình luyện thép lò thổi LD, tới 30 ÷ 40% gang lỏng trong quá trình luyện thép lò điện hồ quang... trừ trường hợp nấu lại các mức thép từ các phối liệu thép cùng loại). Do đó, có thể nói: quá trình luyện thép là quá trình chuyển biến hợp kim trên cơ sở sắt có chứa các nguyên tố C, Si, Mn, P và S từ giới hạn cao tới giới hạn thấp. Muốn thực hiện quá trình này, phải đốt cháy các nguyên tố đã nêu nhờ các phản ứng oxy hoá. Nguồn cung cấp oxy chủ yếu cho lò Mac-tin là khí lò, cho lò LD là oxy, cho lò điện hồ quang là quặng sắt. Sản phẩm trung gian của các chất oxy hoá là FeO. Quá trình oxy hoá các nguyên tố đã nêu được diễn tả bằng các phương trình sau:



Các oxyt SiO₂ và MnO tạo ra sẽ liên kết với nhau trong xỉ.



Khí CO sẽ thoát ra ngoài khí quyển.



Lượng 4CaO.P₂O₅ tạo ra được giữ trong xỉ.

Quá trình khử P theo phương trình đã nêu được thực hiện trong xỉ với điều kiện là:

- Lượng FeO trong xỉ nhiều.
- Độ bazơ R của xỉ cao.
- Nhiệt độ của xỉ thấp.

S trong gang, thép thường tồn tại ở dạng FeS. Trong các lò luyện thép bazơ, chúng thường được khử bằng xỉ nhờ phản ứng:



Như vậy điều kiện để khử S là:

- Lượng FeO trong xỉ thấp
- Độ bazơ trong xỉ cao,
- Nhiệt độ của xỉ cao.

Lượng CaS tạo ra sẽ được giữ lại trong xỉ.

Trong quá trình luyện thép, cần thiết phải cung cấp oxy để oxy hoá các tạp chất, sau quá trình này, oxy vẫn tồn tại trong thép dưới dạng FeO. Cuối quá trình luyện cần thiết phải khử chúng bằng phương pháp khử oxy trực tiếp (trực tiếp đưa chất khử có ái lực hoá học với oxy mạnh hơn sắt với oxy như FeSi, FeMn, CaSi...) hoặc khử gián tiếp trên xỉ nhờ xỉ trắng hoặc xỉ đất đèn (sẽ được nói kỹ hơn trong phần luyện thép trong lò điện hồ quang).

2.3.2. Các phương pháp luyện thép

Sản lượng thép/dầu người của mỗi nước được dùng làm một chỉ tiêu để đánh giá trình độ phát triển công nghiệp. Chỉ tiêu này ở các nước công nghiệp phát triển là 600 ÷ 1000 kg/dầu người, ở các nước đang phát triển là 200 ÷ 300 kg/dầu người. Hình 2.11 chỉ rõ sự phát triển các phương pháp luyện thép ở CHLB Đức theo từng năm.

Phương pháp Bessmer ra đời ở Anh năm 1856. Bằng cách thổi không khí vào gang lỏng trong lò thổi, oxy trong không khí sẽ đốt cháy các nguyên tố như Si, Mn, C mà có thể biến gang thành thép. Tường lò axit nên nước gang phải chứa lượng P và S thấp nên hàm lượng Si phải đạt giới hạn 0,7 ÷ 1,25%. Nhờ nhiệt vật lý (nhiệt của gang lỏng) và nhiệt hoá học (nhờ phản ứng oxy hoá Si) mà nhiệt độ nước thép được tăng cao.

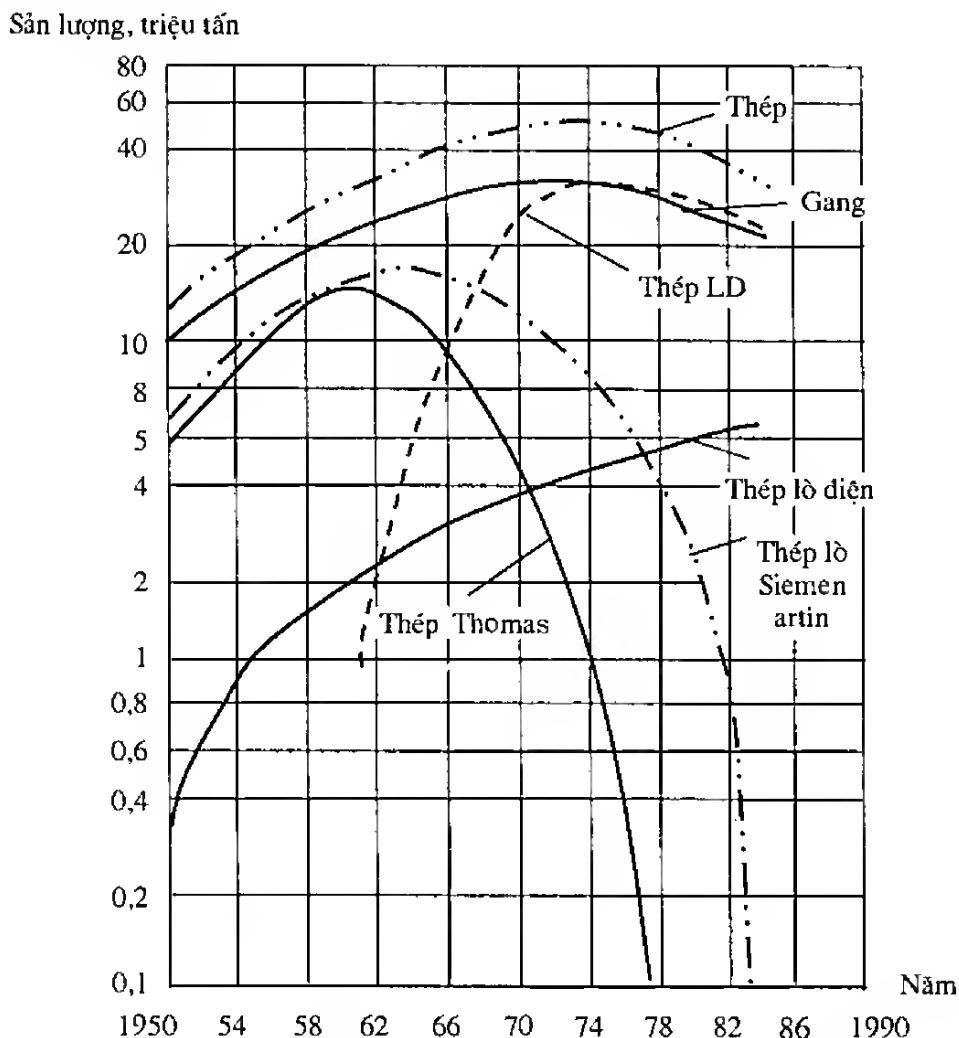
Phương pháp Thomas ra đời năm 1878. Chất oxy hoá vẫn dùng là oxy trong không khí. Do tường lò có tính bazơ, nên đã dựa vào phản ứng oxy hoá photpho ($P = 1,6 \div 2,0\%$) làm nguồn nhiệt hoá để tăng nhiệt độ gang lỏng.

Cả hai phương pháp trên, tuy thời gian thổi ngắn (12 ÷ 18 phút) nhưng do thổi không khí vào gang, thép lỏng nên chứa nhiều nitơ, dễ nhạy cảm với hoá già. Vì vậy, ở CHLB Đức, phương pháp Thomas chỉ được dùng tới năm 1976.

Lò Siemens-Martin ra đời năm 1864. Phối liệu được dùng là gang và thép vụn rắn. Khí

đốt và không khí được phun và đốt cháy ở phía đầu lò để cung cấp khí có tính oxy hoá và cấp nhiệt cho quá trình nấu luyện. Nhiệt độ của lò đạt tới $1700 \div 1750^{\circ}\text{C}$. Chất oxy hoá được vận chuyển từ khí lò qua xỉ và vào kim loại. Vì vậy, thời gian nấu dài và thép chứa ít nitơ và tạp chất. Có thể tăng cường quá trình luyện bằng cách thổi thêm oxy vào lò hoặc dùng thêm quặng sắt để tăng cường quá trình oxy hoá. Lò Siemens-Martin được CHLB Đức dùng tới năm 1982 thì kết thúc.

Hiện tại, hai phương pháp luyện thép được sử dụng phổ biến là phương pháp LD và phương pháp lò điện.



Hình 2.11. Sự phát triển các công nghệ luyện thép tại CHLB Đức.

2.3.3. Luyện thép trong lò thổi đỉnh bằng oxy (LD)

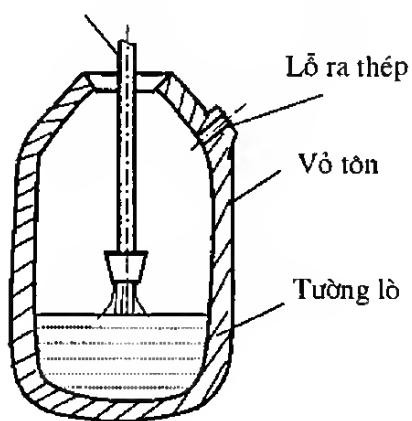
Phương pháp này được bắt đầu từ những năm 50 của thế kỷ 20. Hãng VOEST ở Linz

và hãng LPINE ở Donawitz (Áo) đã đề xuất phương pháp này nên phương pháp được viết tắt là LD.

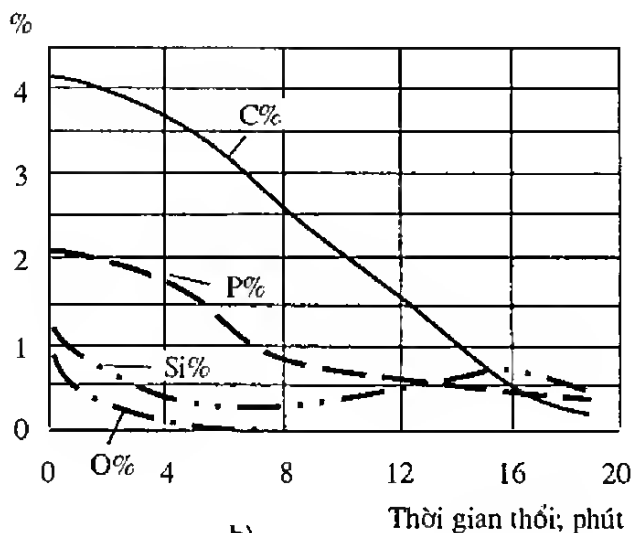
Sơ đồ nguyên lý của lò LD và sự thay đổi thành phần của gang thép trong quá trình luyện được thể hiện trên hình 2.12. Nguyên vật liệu để luyện là gang lỏng luyện thép có thành phần: $4,0 \div 4,3\%$ C, $0,5 \div 0,9\%$ Si, $0,8 \div 0,16\%$ Mn, $\approx 0,5\%$ P, $0,04 \div 0,08\%$ S. Ngoài ra, có thể sử dụng tới 30% thép vụn làm vật liệu phối liệu.

Oxy sạch kỹ thuật ($98,5 \div 99,5\%$ O₂) qua ống dẫn và vòi phun, được thổi lên bề mặt thép. Áp suất khí trong ống đạt $7 \div 8$ atm. Lượng oxy tiêu hao là $50 \div 55$ m³/tấn thép × phút. Dòng oxy có áp suất và vận tốc xác định khi thổi vào thép sẽ tạo ra vùng phản ứng thứ nhất có nhiệt độ cao tới $2300 \div 2500^{\circ}\text{C}$. Do nhiệt độ cao và lượng oxy dư lớn nên làm cho nổi lò bị khuấy trộn mãnh liệt. Vì vậy, các nguyên tố trong gang bị oxy hoá với vận tốc rất lớn và thời gian nấu luyện ngắn, hình 2.12.

Ống thổi (làm nguội bằng nước)



a)



b)

Hình 2.12. a- Luyện thép trong lò thổi LD; b- sự thay đổi thành phần của thép.

Ưu điểm của lò thổi đỉnh bằng oxy:

- Năng suất cao;
- Vốn đầu tư xây dựng cơ bản thấp;
- Tiêu hao vật liệu chịu lửa ít;
- Phí tổn nấu luyện không nhiều;
- Thành phần tạp chất và khí có hại thấp.

Phương pháp LD được sử dụng chủ yếu để sản xuất thép cacbon và thép hợp kim thấp và đặc biệt được dùng rộng rãi để sản xuất thép xây dựng nhờ phương pháp đúc liên tục và cán.

2.3.4. Luyện thép trong lò điện hồ quang

Lò điện hồ quang là thiết bị được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy luyện kim và đúc. Sơ đồ cấu tạo và làm việc của lò điện hồ quang được thể hiện trong hình 2.13.

Có hai loại lò điện hồ quang: trực tiếp và gián tiếp. Thiết bị lò điện hồ quang trực tiếp được sử dụng chủ yếu cho quá trình luyện thép.

Trong lò điện hồ quang trực tiếp, hồ quang điện sẽ trực tiếp phát ra giữa điện cực (cực âm) và kim loại hoặc xỉ (cực dương). Hồ quang điện sẽ phát ra năng lượng (Q) và nhiệt độ rất lớn ($> 2000^{\circ}\text{C}$).

$$Q = 0,24I^2R\tau \text{ (calo)}$$

Hay: $Q = 0,24UI\tau \text{ (calo)}$

Trong đó: Q - nhiệt năng do hồ quang điện sinh ra, calo; I - cường độ dòng điện, A; R - điện trở dòng điện; τ - thời gian, giây; U - hiệu điện thế, V.

Điện năng tiêu hao cho 1 tấn thép cacbon là 800 kWh, cho 1 tấn thép hợp kim là 1000 kWh.

Có hai loại lò điện hồ quang: lò điện hồ quang bazơ và lò điện hồ quang axit. Do hồ quang điện phát sinh ra giữa điện cực và xỉ axit cho nhiệt năng lớn, nhiệt độ thép lỏng cao nên chúng được sử dụng cho các phân xưởng đúc các chi tiết thành mỏng như trong công nghiệp đóng tàu. Tuy nhiên, khả năng tinh luyện của lò này kém (do không khử được P và S) nên lò điện hồ quang bazơ được sử dụng rộng rãi hơn.

Quá trình nấu thép trong lò điện hồ quang bazơ thường gồm các giai đoạn: vá lò, chất liệu (cơ khí hoá nhờ thùng chất liệu như hình 2.14), nóng chảy, oxy hoá, hoàn nguyên và ra thép. Tuy nhiên, trong điều kiện nấu lại các mác thép từ phối liệu cùng loại, có thể sử dụng phương pháp nấu luyện không cần giai đoạn oxy hoá.

Nhiệm vụ của một số giai đoạn nấu luyện như sau:

- *Giai đoạn nấu chảy*

- ♦ Nấu chảy mẻ liệu.
- ♦ Tạo xỉ che phủ các khu vực đã nóng chảy.
- ♦ Khử P từ giới hạn $0,040 \div 0,045\%$ xuống $0,018 \div 0,020\%$.

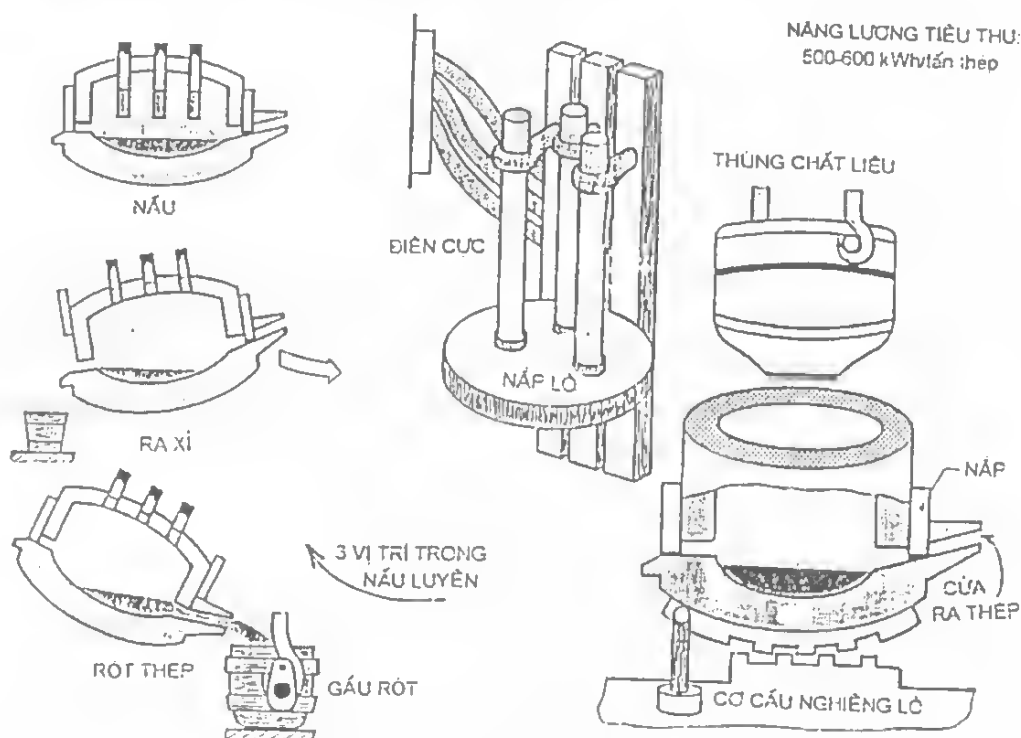
- *Giai đoạn oxy hoá*

Cho quặng sắt từng mẻ (có thể kết hợp với việc thổi oxy) để oxy hoá các tạp chất (theo các phản ứng đã diễn tả ở trong mục 2.1). Khi đó, Si bị cháy hoàn toàn, Mn giảm tới giới hạn $0,2 \div 0,25\%$, C bị đốt cháy tới giá trị thấp hơn giới hạn của mác thép (phần còn thiếu sẽ được bổ sung vào giai đoạn hoàn nguyên do việc khử oxy và hợp kim hoá bằng các chất chứa C mang vào), P tiếp tục được khử chủ yếu ở đầu giai đoạn, khử một phần S vào

cuối giai đoạn oxy hoá, khử khí nhờ các phản ứng sôi do sản phẩm của quá trình cháy cacbon (tạo ra CO₂) và tăng nhiệt độ thép lên cao hơn nhiệt độ ra thép.

- *Giai đoạn hoàn nguyên*

♦ **Khử oxy:** sau giai đoạn oxy hoá, trong thép lỏng còn chứa một lượng oxy (ở dạng FeO) đáng kể. Vì vậy, cần thiết phải tiến hành khử oxy.



Hình 2.13. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý làm việc của lò điện hồ quang.

Có hai phương pháp khử oxy:

Khử oxy trực tiếp: Trực tiếp đưa chất khử oxy (Me) vào khối thép lỏng. Việc khử được thực hiện theo phản ứng:



Yêu cầu của chất khử oxy là:

Có ái lực hoá học đối với oxy mạnh hơn Fe với oxy.

Có khả năng hoà tan tốt vào thép lỏng để quá trình khử oxy xảy ra trong toàn khối thép.

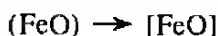
Không để lại tạp chất có hại do chất khử gây ra và sản phẩm khử oxy phải dễ dàng loại ra khỏi thép.

Theo phương pháp này, người ta hay dùng FeMn, FeSi để khử sơ bộ và khử cuối cùng bằng Al. Phương pháp này xảy ra nhanh nhưng để lại tạp chất trong thép do sản phẩm khử gây ra.

Khử oxy gián tiếp: là việc khử oxy trong thép qua quá trình khử trên xỉ. Theo định luật phân bố: ở nhiệt độ xác định và không đổi, tỷ số giữa các hàm lượng oxyt trong xỉ (FeO) và trong kim loại [FeO] là hằng số được gọi là hằng số phân bố L_{FeO} .

$$L_{FeO} = \frac{(FeO)}{[FeO]} = \text{const}$$

Nếu giảm (FeO), để đảm bảo quan hệ đã nêu thì sẽ xảy ra quá trình khuếch tán:



và do đó lượng [FeO] sẽ gián tiếp giảm đi.

Để thực hiện điều đó, người ta đưa vào bề mặt lớp xỉ mới, loãng một lượng nhỏ C và Si (dạng FeSi) để hoàn nguyên (FeO). Vì môi trường khí lò ở lò điện hồ quang có tính hoàn nguyên, quá trình xảy ra thuận lợi nên thường được sử dụng (gốm xỉ trắng và đất đèn).

Phương pháp này thường kéo dài thời gian nhưng không để lại tạp chất trong thép.

- ♦ Khử lưu huỳnh: được thực hiện chủ yếu ở giai đoạn này.
- ♦ Điều chỉnh thành phần và nhiệt độ. Sau đó ra thép.

2.3.5. Phương pháp luyện thép trong lò điện cảm ứng

Có hai loại lò cảm ứng: lò điện cảm ứng có lõi và không lõi. Lò cảm ứng không lõi thường được dùng để nấu gang, thép (hình 2.14).

Lò điện cảm ứng không lõi giống như một biến thế không khí (hình 2.14b). Cuộn sơ cấp là một cuộn dây cảm ứng (có nước làm nguội), còn cuộn thứ cấp là lớp bề mặt trụ ngoài của mẻ liệu kim loại tiếp xúc với tường lò.

Khi có dòng điện xoay chiều đi qua cuộn cảm thì ở lớp bề mặt trụ ngoài của khối liệu trong nồi lò sẽ sinh ra từ trường biến thiên và ở đây sẽ sinh ra một sức điện động E:

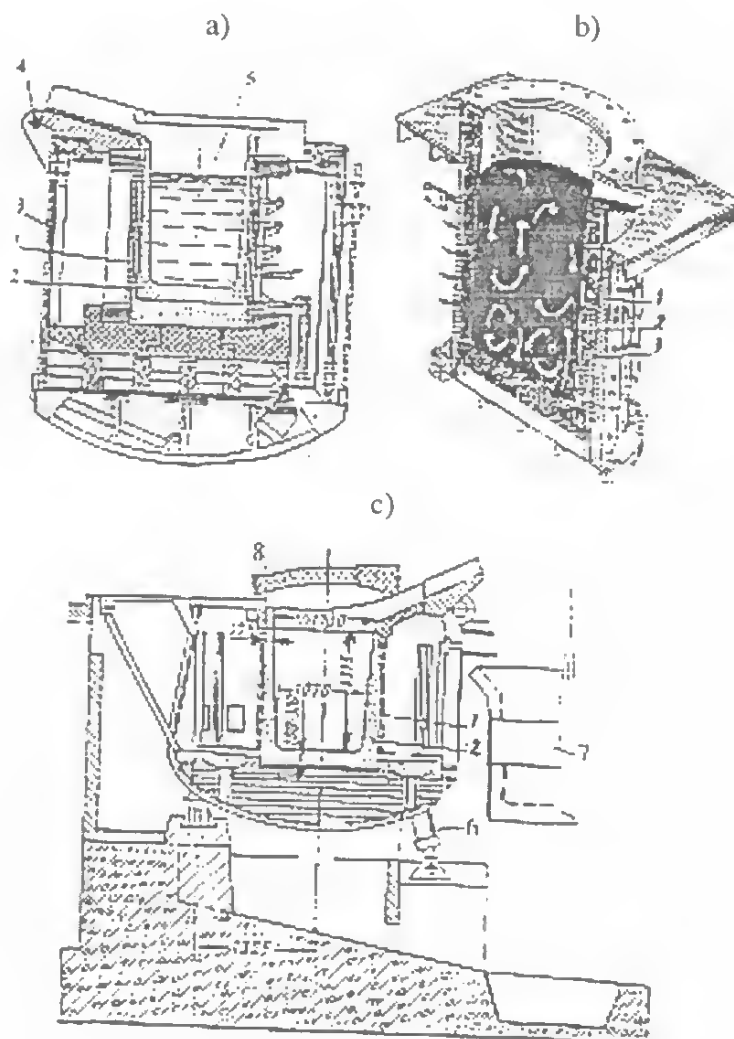
$$E = 4,44\Phi f n 10^{-8} ; V$$

Trong đó: E - sức điện động cảm ứng; Φ - từ thông có ích; f - tần số dao động của từ trường (tần số dòng điện); n - số vòng cảm ứng.

Muốn tăng giá trị E, cần thiết phải tăng tần số f của dòng điện. Quan hệ giữa giá trị tối thiểu của tần số dòng điện với kích thước và tính chất mẻ liệu được thể hiện trong công thức:

$$f_{\min} \geq 2,5 \cdot 10^9 \frac{\rho}{d^2}$$

Trong đó: ρ - điện trở suất của mẻ liệu / Ωcm ; $d = d_2$ - đường kính trung bình của mẻ liệu.



Hình 2.14. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý làm việc của lò cảm ứng:

a- Cấu tạo lò điện cảm ứng; b- Sự chuyển động của dòng kim loại trong lò;

c- Cấu tạo lò điện cảm ứng dung tích 8 tấn;

1- vòng cảm ứng; 2- nôi lò; 3- khung; 4- trục quay; 5- kim loại nấu;

6- cơ cấu nghiêng lò; 7- gầu rót; 8- nắp lò.

Như vậy, đường kính trung bình của mẻ liệu (cũng có nghĩa là đường kính trong của lò) càng lớn thì tần số tối thiểu của dòng điện càng nhỏ. Trên cơ sở đó, lò điện cảm ứng không lõi sắt được phân làm ba loại:

- Lò điện cảm ứng cao tần có $f = (100 \div 1000) \cdot 10^3$ Hz, được dùng cho các lò nhỏ.
- Lò điện cảm ứng trung tần có $f = 500 \div 1000$ Hz, được dùng cho các lò trung bình.
- Lò điện cảm ứng tần số công nghiệp có $f = 50 \div 60$ Hz, được dùng cho các lò kích thước lớn.

Đặc điểm về công nghệ nấu luyện trong lò cảm ứng không lõi là:

- Sự cháy hao của các nguyên tố trong thép là rất ổn định và thấp nên dễ dàng khống chế thành phần và nhiệt độ của thép. Mặt khác, vì không dùng điện cực graphit như lò điện hồ quang nên có thể nấu các mác thép cacbon thấp.

- Do lực điện từ nên sự khuấy trộn kim loại rất mạnh (hình 14b), do đó thành phần và tính chất của thép trở nên rất đồng đều.

- Nhiệt độ của xỉ kém, khả năng tinh luyện thấp.

- Năng suất lò cao do hệ số công suất thấp, hệ số tổn hao từ thông lớn.

Do đặc điểm trên, lò điện cảm ứng không lõi sắt chủ yếu được sử dụng để:

- Nấu lại các mác thép từ phối liệu cho trước.

- Hợp kim hoá thép.

- Sản xuất các mác thép chất lượng cao, số lượng không nhiều.

2.3.6. Các phương pháp tinh luyện thép ngoài lò

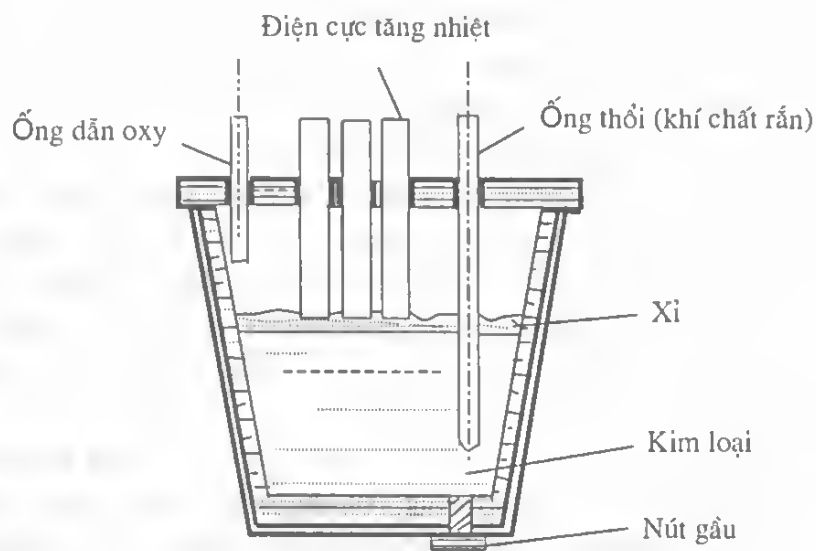
Các phương pháp này bao gồm phương pháp luyện kim trong gầu rót để điều chỉnh chất lượng thép một cách chặt chẽ, cũng như phương pháp luyện lại cho các thỏi thép lớn (thỏi thép rèn lớn) để nâng cao độ sạch và đồng đều chất lượng trong thỏi.

Thứ nhất là đạt được vật phẩm sau cán theo tất cả các hướng (cả theo hướng tiết diện ngang, cả theo hướng dọc bình thường) đều có độ dẻo dai cao. Điều đó đòi hỏi hàm lượng S thấp và các vật lẫn sunfit tồn tại ở dạng vô hại. Mặt khác, phải đảm bảo đồng thời việc tiến hành đúc liên tục một cách êm cũng như mẻ nấu đạt nhiệt độ chính xác, đồng đều và rất sạch so với đúc thỏi bình thường. Vì vậy, phương pháp luyện kim trong gầu có mục đích tiếp tục tinh luyện (khử oxy, khử lưu huỳnh, khử khí và làm đồng đều hoá lý hoá cho mẻ nấu). Hình 2.15 giới thiệu nguyên lý một cách luyện kim trong gầu.

Việc phát triển luyện kim trong gầu để giải quyết chất lượng theo hai hướng:

Các chất khử oxy là những chất có ái lực hoá học với oxy mạnh hơn sắt với oxy, dễ dàng hoà tan và tạo ra oxit không hoà tan vào trong thép lỏng. Các nguyên tố được sử dụng chủ yếu là Si, Al, ngoài ra là Mn; phần lớn được sử dụng phối hợp, thí dụ Si/Al, Mn/Al hoặc Mn/Si. Chất khử oxy được đưa vào trong gầu hoặc trực tiếp vào dòng kim loại chảy vào gầu rót; nhờ vậy mà chúng được chảy nhanh và phân bố đồng đều trong kim loại. Sản phẩm khử oxy là các oxit sẽ được tích tụ lại và nổi lên xỉ. Với sự khử oxy như vậy, mẻ thép sẽ yên tĩnh (thép lắng) và không bị “sỏi” trong khuôn.

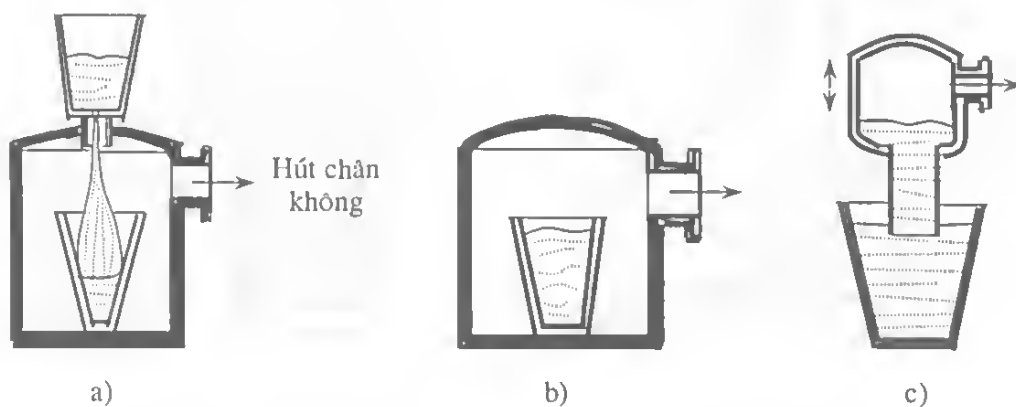
Trong phương pháp khử khí từng phần, bình chân không nhờ ống dẫn được nhúng vào thép trong gầu sẽ hút một phần mẻ thép lỏng và khử khí cho nó. Khi nhấc bình lên, thép lỏng sẽ chảy trở lại gầu rót. Tiếp tục lặp lại động tác đã nêu, khí trong thép sẽ được khử tốt.



Hình 2.15. Luyện kim trong gầu.

Để khử S cho thép, có thể thổi hợp chất chứa Ca dạng bột hoặc dùng xỉ có độ bazơ cao. Có thể đưa một số kim loại để liên kết với S thành các tạp chất không có hại (Mn) hoặc các sulfit cứng và dạng vụn (Ti, Zr, Ce...). Hiệu quả khử S thường gắn liền với sự khử oxy, nên các chất khử oxy đồng thời gây tác dụng khử S tốt.

Kỹ thuật chân không hoá mẽ nấu có tác dụng khử khí hydro, nitơ và oxy với sự tạo ra khí CO, nên đồng thời là biện pháp khử C. Các thiết bị chân không hoá được giới thiệu trên hình 2.16.



Hình 2.16. Khử khí cho thép lỏng nhờ chân không:

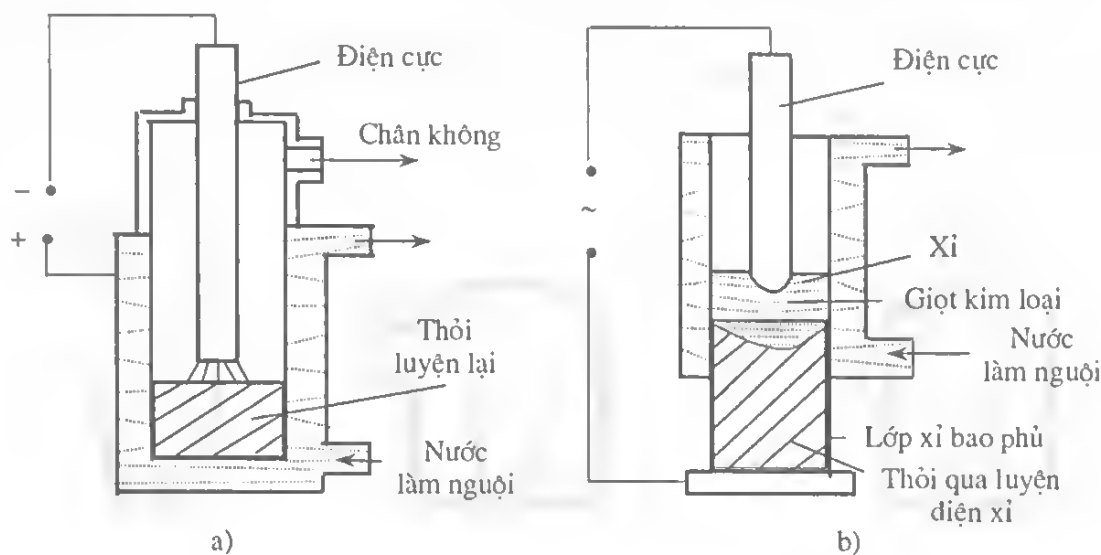
a- Khử khí cho dòng thép khi rót; b- Khử khí trong gầu rót; c- Khử khí từng phần.

Phương pháp khử khí cho đồng thép đang rót vào gầu là phương pháp rất có hiệu quả, nhưng ít được sử dụng. Ngược lại, phương pháp khử khí từng phần dễ dàng sử dụng trong dây chuyền liên tục ở trong xương. Phương pháp khử khí bằng chân không có đặc điểm tốt là không đưa các sản phẩm oxy hoá vào thép. Cũng nhờ phương pháp này, mà các nguyên tố dễ cháy hao như Ti khi đưa vào thép đạt hiệu quả thu hồi cao.

Nhờ phương pháp luyện kim trong gầu, nhờ việc thổi khí trơ qua vật liệu xốp ở lỗ đáy gầu cũng cho hiệu quả tinh luyện và tính đồng đều cao. Việc thổi khí trơ cũng tạo điều kiện cho sự hoà tan và làm đồng đều các chất phản ứng và các nguyên tố hợp kim. Cơ chế khử khí bằng khí trơ dựa trên nguyên tắc: Áp suất riêng phần của khí cần khử trong bọt khí trơ ban đầu bằng không nên các khí hoà tan vào thép lỏng sẽ khuếch tán và đi vào cùng khí trơ thoát ra khỏi thép lỏng.

Với những thỏi thép rèn lớn, có đòi hỏi cao về độ sạch và tính đồng nhất thì trước khi biến dạng còn phải luyện lại trong môi trường khử khí (chân không) hoặc luyện điện xỉ. Việc luyện lại được thực hiện bằng điện năng. Các loại thép luyện lại phải được nấu chảy, rót thành những dạng thích hợp để làm điện cực tự tiêu, nấu chảy điện xỉ trong môi trường tinh luyện, chảy từng giọt vào khuôn kim loại bằng đồng, có nước làm nguội, được đông đặc và kéo liên tục như đúc liên tục. Quá trình đông đặc như vậy sẽ cho các tổ chức tế vi của kim loại hạt nhỏ, đồng trục và ít bị thiên tích.

Các điện cực chảy nhờ hồ quang điện trong môi trường chân không và luyện điện xỉ được thể hiện trên hình 2.17 a và 2.17b.



Hình 2.17. Tinh luyện thép bằng phương pháp luyện lại:
a- Luyện chân không; b- Luyện điện xỉ.

Hồ quang điện trong chân không làm cho các hơi kim loại bị ion hoá. Trong quá trình kim loại chuyển thành nhiều giọt lỏng mà khí bị khử rất mạnh, làm cho hàm lượng các khí hydro, oxy và nitơ giảm xuống giới hạn thấp. Ở điều kiện chân không, các nguyên tố không kết hợp với nhau thành các vật lẫn; các nguyên tố hợp kim không bị thay đổi thành phần, mặc dù các nguyên tố như Pb, As, Zn... trong thép cũng hoá hơi. Tương tự, hàm lượng P và S cũng không thay đổi.

Trong lò điện xỉ, kim loại qua lớp xỉ lỏng (do được nung nóng theo qui tắc điện trở) đã được làm sạch các tạp chất. Trong xỉ chứa CaO sẽ tác dụng và giữ S làm giảm % S trong thép; CaF_2 làm tăng tính linh động của xỉ, còn Al_2O_3 làm tăng điện trở cho xỉ. Điện trở của xỉ càng cao, nhiệt độ của xỉ càng lớn, do đó làm tăng công suất tinh luyện. Phương pháp điện xỉ cho phép đồng thời làm sạch S và các loại khí như oxy, nitơ và hydro.

Cả hai phương pháp luyện lại đã nêu tạo cho thép có tính chất cơ học nâng cao, dễ biến dạng, độ dẻo dai và độ bền lâu tốt. Sự khác nhau cơ bản của hai phương pháp là khả năng khử S khác nhau.

2.4. NẤU GANG

Để chế tạo các mác gang khác nhau, cần thiết phải nấu gang trong các thiết bị khác nhau: lò đứng, lò điện (hồ quang và cảm ứng), hoặc nấu liên hợp lò đứng (giải quyết vấn đề kinh tế và năng suất) với lò điện hồ quang hoặc cảm ứng (giải quyết vấn đề chất lượng: thành phần và nhiệt độ gang lỏng).

Gần 80% gang đúc được nấu trong lò đứng dùng nhiên liệu rắn (cốc đúc). Gang chất lượng cao được nấu trong lò điện.

2.4.1. Cấu tạo lò đứng

Phần chính của lò đứng được mô tả trên hình 2.18, trong đó đường kính trong của lò D (đường kính được đo ở vùng mắt gió chính) là quan trọng vì quyết định năng suất nấu. Mối quan hệ giữa D và năng suất nấu được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 2.1. Quan hệ đường kính và năng suất lò

D; mm	Năng suất; t/h	D, mm	Năng suất, t/h
500	1,5	-	-
600	2,2	-	-
700	2,9	1200	8,6
800	3,8	1300	10

Chiều cao hữu ích của lò là khoảng cách từ mắt gió chính tới cửa chất liệu sẽ đảm bảo cho mẻ liệu trong quá trình nấu được nung nóng, nóng chảy và quá nhiệt. Sự cháy của than

được thực hiện nhờ không khí thổi vào qua hệ thống mắt gió (chính và phụ), trong đó diện tích các mắt gió chính chiếm tới $60 \div 80\%$ tổng diện tích các mắt gió của lò.

2.4.2. Nguyên, nhiên vật liệu

Nguyên, nhiên vật liệu cho quá trình nấu gang trong lò đứng bao gồm: nguyên liệu kim loại, than, chất trợ dung và gió để đốt cháy than.

- Nguyên vật liệu kim loại bao gồm gang thổi lò cao, thép vụn (để điều chỉnh thành phần) và hồi liệu kim loại (tận dụng phế liệu). Việc dùng tỷ lệ các nguyên vật liệu đã nêu do thành phần các mác gang quyết định sau khi tính toán phối liệu có chú ý tới việc bổ sung phần cháy hao do quá trình nấu gây ra.

- Nhiên liệu trong lò đứng là cốc dúc. Ở Việt Nam, do thiếu cốc, người ta còn dùng than đá (Hòn Gai, Mạo Khê ở trạng thái “sống” hoặc sau nhiệt luyện) để nấu trong các lò đứng nhỏ cho các mác gang cơ tính thấp. Yêu cầu về chất lượng đối với than cốc dúc ngoài độ bền cơ, nhiệt tốt và các tính chất khác, còn có các yêu cầu khác với cốc lò cao như độ xốp nhỏ, khả năng phản ứng thấp để có khả năng cháy hoàn toàn (ra CO_2).

- Gió thổi vào lò đứng qua hệ thống mắt gió có thể là gió nguội (không khí nguội), gió nóng ($200 + 600^\circ\text{C}$) hoặc gió giàu oxy (thổi thêm tới $3 \div 4\% \text{O}_2$).

Sơ đồ về sự sắp xếp nguyên vật liệu trong lò đứng được thể hiện trên hình 2.18.

2.4.3. Quá trình nấu gang trong lò đứng

Quá trình nấu gang trong lò đứng thực chất là quá trình nấu chảy các phối liệu cho các mác gang khác nhau có tính đến sự thay đổi các nguyên tố khi nấu.

Giống lò cao, trong lò đứng có hai dòng vật liệu huyền động ngược chiều nhau:

- Vật liệu phối liệu được đưa vào qua cửa chất liệu, chuyển động từ trên xuống dưới, được chuyển từ trạng thái đặc sang trạng thái lỏng (gang, xỉ) và nhiên liệu cháy thành khí lò (CO hoặc CO_2).

- Dòng khí qua hệ thống mắt gió vào lò, đốt cháy than thành khí lò, được chuyển động từ dưới lên trên.

Sự tiếp xúc của hai dòng vật liệu này tạo điều kiện cho chúng trao đổi nhiệt và xảy ra các tương tác hoá học xác định.

Sự cháy của than

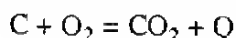
Than cho lò đứng là than cốc dúc (trong điều kiện thiếu cốc có thể dùng tạm antraxit sống hoặc qua nhiệt luyện). Điều kiện cần cho sự cháy của than là:

- Than được nung nóng tới nhiệt độ bốc cháy nhiệt độ bốc cháy của cốc là $850 \div 950^\circ\text{C}$, của antraxit là $700 \div 800^\circ\text{C}$).

- Phải cung cấp oxy (nhờ không khí, gió giàu oxy hoặc gió nóng) và không khí phải được nung nóng tới nhiệt độ $\geq 600^{\circ}\text{C}$.

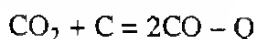
Do cột liệu trong lò đứng cao, sự cháy của than trong điều kiện thiếu oxy, đặc biệt ở vùng trên các hàng mắt gió, nên sự cháy xảy ra không hoàn toàn. Vì vậy, sự cháy của than trong lò đứng được chia ra làm hai vùng khác nhau xem hình 2.18.

- Vùng oxy hoá: xảy ra ngay trong vùng chứa các mắt gió, ở đây có đủ oxy cho quá trình cháy của than. Phản ứng cháy chủ yếu theo phương trình:



Đây là phản ứng chủ yếu để cung cấp nhiệt cho quá trình lò đứng. Kết quả là nhiệt độ khí lò tăng rất mạnh và đạt cực đại ở cuối vùng oxy hoá ($1600 + 1700^{\circ}\text{C}$). Thành phần khí lò ở cuối vùng oxy hoá chứa 18,5% CO_2 , 1,5% CO , 1,5% O_2 , 77,4% N_2 .

- Vùng hoàn nguyên: nằm trên vùng oxy hoá. ở vùng này, do % O_2 đã cạn và nhiệt độ khí lò còn cao ($\geq 1150^{\circ}\text{C}$) nên xảy ra phản ứng hoàn nguyên:



Đây là phản ứng thu nhiệt và không mong muốn, cần thiết phải tìm cách thu hẹp vùng này. Do phản ứng này (cùng với việc trao nhiệt cho gang) mà nhiệt độ khí lò giảm rất mạnh. Thành phần khí lò cuối vùng hoàn nguyên như sau: $\text{CO}_2 = 15\%$, $\text{CO} = 10\%$, và $\text{N}_2 = 75\%$. Dưới nhiệt độ này, phản ứng hoàn nguyên CO_2 không xảy ra nữa nên thành phần khí lò tới của chất liệu không thay đổi.

Hiệu suất cháy của than được thể hiện nhờ công thức sau:

$$\eta = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}_2 + \% \text{CO}} \cdot 100\%$$

Thường $\eta = 45 \div 55\%$. Xu hướng η càng cao càng tốt.

Các vùng của lò đứng: Căn cứ vào đặc điểm trạng thái của vật liệu kim loại (rắn, nóng chảy, lỏng) cũng như hoạt tính của khí lò (oxy hoá, hoàn nguyên) mà người ta chia khoảng không gian trong lò đứng làm năm vùng khác nhau:

Vùng I: Vùng thán lò (vùng nung nóng liệu);

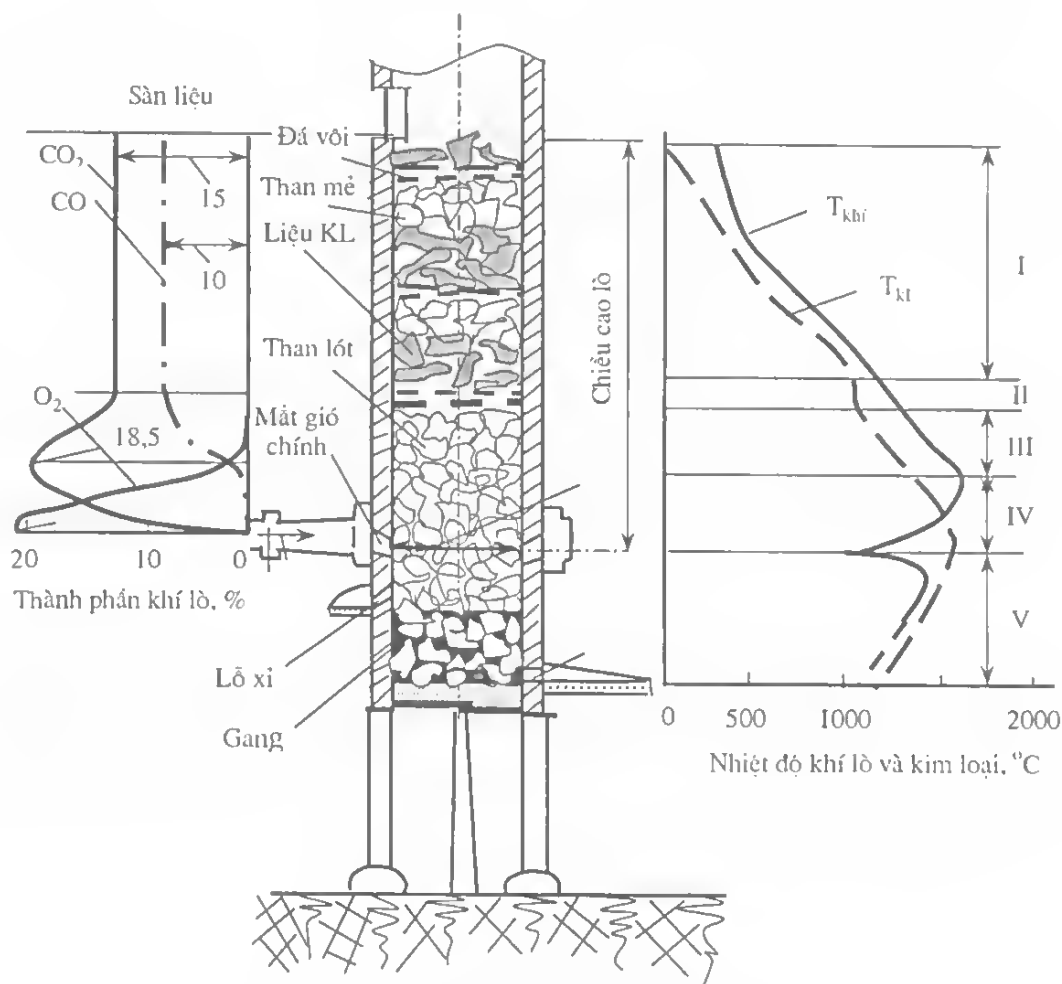
Vùng II: Vùng nóng chảy (phối liệu kim loại nóng chảy);

Vùng III: Vùng hoàn nguyên (ứng với phản ứng hoàn nguyên của khí $\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$);

Vùng IV: Vùng oxy hoá (ứng với phản ứng oxy hoá $\rightarrow \text{CO}_2$);

Vùng V: Vùng nổi lò (vùng chứa gang lỏng).

Việc phân chia các vùng trong lò đứng có thể xem ở hình 2.18.



Hình 2.18. Quá trình nấu gang trong lò đứng:

Các vùng: I- thân lò; II- nóng chảy; III- hoàn nguyên; IV- oxy hoá; V- nổi lò.

Quá trình hoá lý

Môi trường khí lò trong lò đứng có tính oxy hoá yếu ở vùng thân lò và mạnh dần lên qua vùng hoàn nguyên tới vùng oxy hoá, đặc biệt ở vùng mắt gió khi khí lò chứa 21% O₂.

Do tác động giữa khí lò có tính oxy hoá với vật liệu rắn ở vùng thân lò và lỏng từ vùng nóng chảy trở xuống mà xảy ra các quá trình oxy hoá các nguyên tố trong gang.

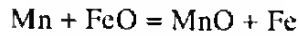
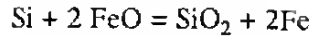
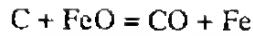
Vì % Fe trong gang rất lớn nên phản ứng đầu tiên được thực hiện là:



Hoặc:



Nhờ FeO, phản ứng oxy hoá các nguyên tố khác sẽ được thực hiện:



Mặt khác, sự tiếp xúc giữa than (là vật liệu chứa cacbon và nhiều S) nên có sự thấm C và S từ than vào gang lỏng. Vì vậy, thành phần của chúng sẽ thay đổi.

Sự thay đổi thành phần của gang:

Như đã phân tích, sự thay đổi thành phần của gang trong lò đứng axit trung bình như sau:

Sự thay đổi của các nguyên tố /%/:	Si	Mn	S
Khi chạy lò bằng gió nguội:	-10	-20	+50
Khi chạy lò bằng gió nóng:	≈ 0	-15	+30

(Chú ý: dấu – là cháy hao, dấu + là tăng lên).

Lò đứng bình thường được xây bằng gạch samôt nên chạy lò bằng xỉ axit hoặc trung tính nên % P không thay đổi khi nấu. Hàm lượng cacbon có xu hướng đạt thành phần cùng tính nên tùy theo phối liệu chứa nhiều hay ít C mà chúng có thể cháy (oxy hoá) hoặc tăng lên (thấm C từ than).

2.5. LUYỆN ĐỒNG

2.5.1. Quặng đồng

Lượng đồng chiếm 0,01% trọng lượng vỏ trái đất. Chúng thường tồn tại ở dạng quặng và bao gồm các loại khoáng chủ yếu sau:

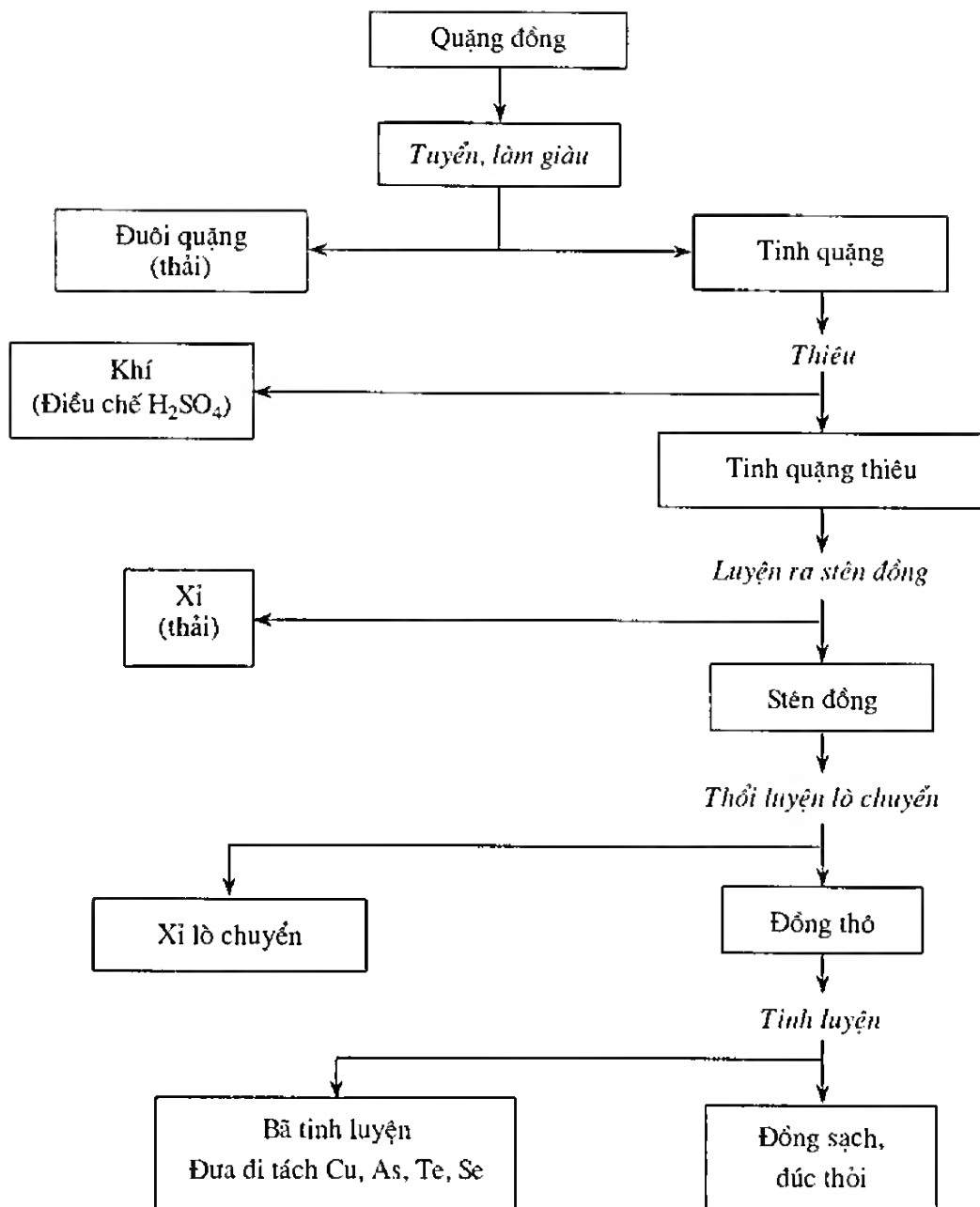
Khoáng Sunfur: là khoáng chủ yếu, chúng chiếm tới 80% trọng lượng quặng. Các khoáng này có dạng CuFeS_2 (chứa 34,6% Cu), Cu_3FeS_4 (chứa 55,6% Cu), Cu_2S (chứa 79,9% Cu), và CuS (chứa 68,5% Cu). *Khoáng cacbonat / oxyt:* chiếm 15%, gồm $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (chứa 57,4% Cu), $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (chứa 55,1% Cu), Cu_2O (chứa 88,8% Cu), và CuO (chứa 79,9% Cu). *Khoáng silicat:* như $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (chứa 36,2% Cu). *Đồng tự nhiên Cu* (chứa 99,9% Cu).

2.5.2. Quá trình luyện đồng

2.5.2.1 Sơ đồ công nghệ

2.5.2.2. Quá trình sản xuất đồng thô

Quá trình sản xuất đồng cụ thể được thể hiện trên hình 2.19. Chúng bao gồm các phần công nghệ cơ bản sau:



Hình 2.19. Sơ đồ quá trình luyện đồng.

♦ **Tuyển, làm giàu quặng:** nhằm chế tạo tinh quặng đồng. Quá trình này bao gồm các bước: sàng → nghiền đập → nghiền bi → tuyển nổi → sấy khô. Sau quá trình đó quặng được đem thiêu kết để đạt được tinh quặng thiêu. Thiết bị thiêu kết là lò phản xạ, lò quạt gió bằng không khí hoặc gió giàu oxy (để tạo ra môi trường oxy hoá). Nhờ quá trình thiêu kết, các phản ứng sau sẽ được thực hiện:

- Khử S: ở nhiệt độ $800 \div 1000^{\circ}\text{C}$, các khoáng sulfua, thí dụ CuFeS_2 sẽ bị phân ly hoàn toàn: $4 \text{CuFeS}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{FeS} + \text{S}_2\uparrow$

Đồng thời, một phần FeS sẽ biến đổi thành FeO: $\text{FeS} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_2$; các khí S_2 , SO_2 thu được sẽ dùng để sản xuất axit sulfuric.

- Khử một phần tạp chất dễ bay hơi như Cd, As, Sb...
- Sấy khô để tăng lượng Cu.

Kết quả là hàm lượng đồng trong quặng tăng từ $1 \div 5\%$ lên tới $15 \div 30\%$.

♦ Luyện ra stên đồng

Stên đồng là hỗn hợp các chất $\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$ với các chất thải (xi).

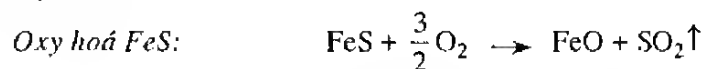
Thiết bị luyện là lò phản xạ, môi trường khí lò có tính oxy hoá, nhiệt độ lò lên tới 1100°C . Sản phẩm này được tạo ra là kết quả của phản ứng:



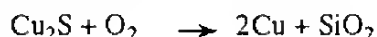
Stên đồng chứa $80 \div 90\%$ Cu_2S và FeS trong đó $35 \div 55\%$ Cu.

♦ Chế tạo kim loại đồng

Thiết bị được sử dụng là lò thổi (dùng không khí nén). Vật liệu được đưa vào là stên đồng và chất tạo xỉ như SiO_2 . Trong điều kiện thiết bị, stên đồng sẽ bị oxy hoá theo các phản ứng sau:



Oxy hoá Cu_2S ở nhiệt độ 1250°C :



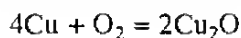
Đồng tạo ra còn chứa 1% các tạp chất, cần thiết phải được đem đi tinh luyện.

2.5.2.3. Quá trình tinh luyện đồng

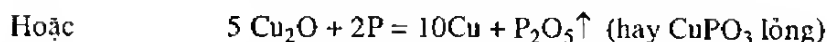
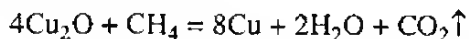
Các tạp chất chủ yếu trong đồng thô là các tạp chất kim loại như Zn, Sn, Fe... cũng như phi kim như S, O_2 ... Muốn có đồng sạch, cần tiến hành tinh luyện chúng. Có hai phương pháp tinh luyện đồng là: hoà tinh luyện và điện phân.

• Hoà tinh luyện

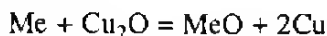
Nguyên tắc của phương pháp hoà tinh luyện căn cứ vào nguyên lý: "Ái lực hoá học của các tạp chất kim loại với oxy lớn hơn đồng với oxy và các oxyt tạp tạo thành không hoà tan vào đồng lỏng mà nổi lên xỉ thì chúng sẽ bị khử khỏi đồng". Do đó, có thể nấu lại đồng trong lò thổi, khí lò có tính oxy hoá (dùng gió thường hay gió giàu oxy), do nồng độ của đồng rất lớn trong hợp kim nên đầu tiên đồng sẽ bị oxy hoá trước:



Sau giai đoạn oxy hoá, trong hợp kim còn chứa $10 \div 12\%$ Cu_2O . Vì vậy, phải tiến hành khử oxy cho đồng. Chất khử oxy có thể là sản phẩm chưng than gỗ, khí cacbua hydro (CH_4) hoặc dùng hợp kim trung gian Cu-P.



Sau đó, oxyt đồng lại là nguồn cung cấp oxy để oxy hoá các tạp chất kim loại khác (được ký hiệu là Me) theo phản ứng:

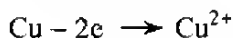


Ái lực hoá học với oxy được xếp theo thứ tự giảm dần như sau: Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb, Pb, Bi, Te,... Bằng phương pháp hoà luyện, các tạp chất Bi, Se, Te không khử được ra khỏi đồng.

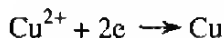
• Điện phân tinh luyện đồng

Một phương pháp cũng hay dùng là tiến hành điện phân để tinh luyện đồng. Theo phương pháp này, đồng thô được rót thành các anot (sau khi đã nấu trong lò thổi bằng không khí nén chứa oxy). Cực âm là các lá đồng sạch. Dung dịch điện phân là CuSO_4 hay H_2SO_4 . Chế độ điện cho quá trình điện phân bao gồm: điện áp $0,2 \div 0,4$ V; dòng điện $10.000 \div 15.000$ A và mật độ dòng 175 A/dm^2 .

Dưới tác dụng của dòng 1 chiều, đồng ở cực dương sẽ tan thành Cu^{2+} :



Các ion dương này chuyển về cực âm và phóng điện, bám lên tấm đồng sạch:



Đồng điện phân cũng có thể nấu lại đồ thổi hoặc được sử dụng thành thương phẩm. Các tạp chất như Fe, Bi, Pb, Sb, As hoà tan vào dung dịch điện phân, còn Au, Ag lẫn vào bùn sẽ được xử lý thu hồi riêng.

2.6. LUYỆN NHÔM

2.6.1. Quặng nhôm

Lượng nhôm trong vỏ trái đất chiếm tới $8,13\%$, chỉ đứng sau oxy và silic. Do hoạt tính hoá học cao, nhôm chỉ tồn tại ở dạng liên kết hoá học. Có nhiều loại khoáng khác nhau nhưng nhiều nhất và có ý nghĩa kỹ thuật nhất là boxyt.

Các dạng boxyt cơ bản là:

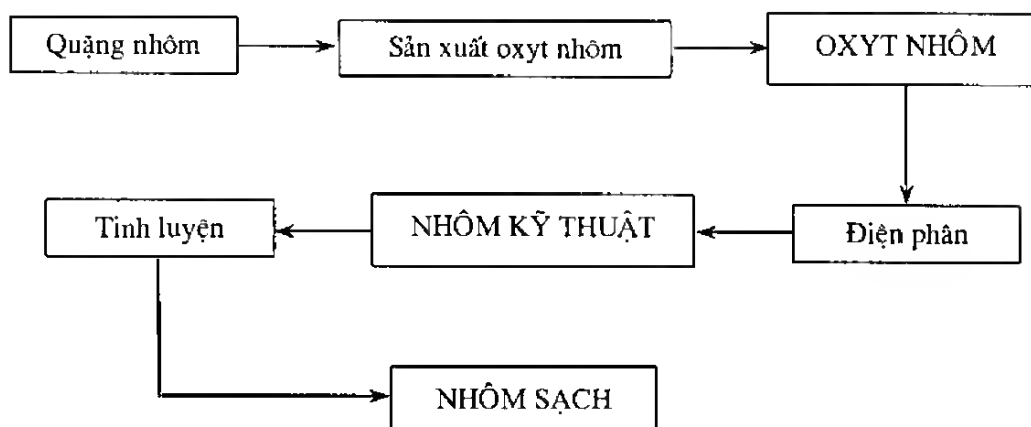
- Hydroxyt nhôm: AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Các oxyt nhôm ngậm nước và không ngậm nước $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Thành phần của boxyt chứa thành phần/%/: $35 \div 60\text{Al}_2\text{O}_3$, phần ngàn - 25SiO_2 , $2-40\text{Fe}_2\text{O}_3$, vết- 11TiO_2 .

2.6.2. Sản xuất nhôm

2.6.2.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất nhôm

Sơ đồ sản xuất nhôm sạch được thể hiện trên hình 2.21.



Hình 2.21. Sơ đồ công nghệ sản xuất nhôm sạch.

2.6.2.2. Sản xuất oxyt nhôm

Có hai phương pháp sản xuất chính là:

- Phương pháp Baye (kiềm Baye).
- Phương pháp thiêu kết.

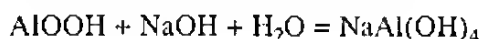
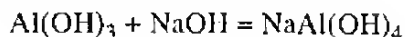
• Phương pháp Baye

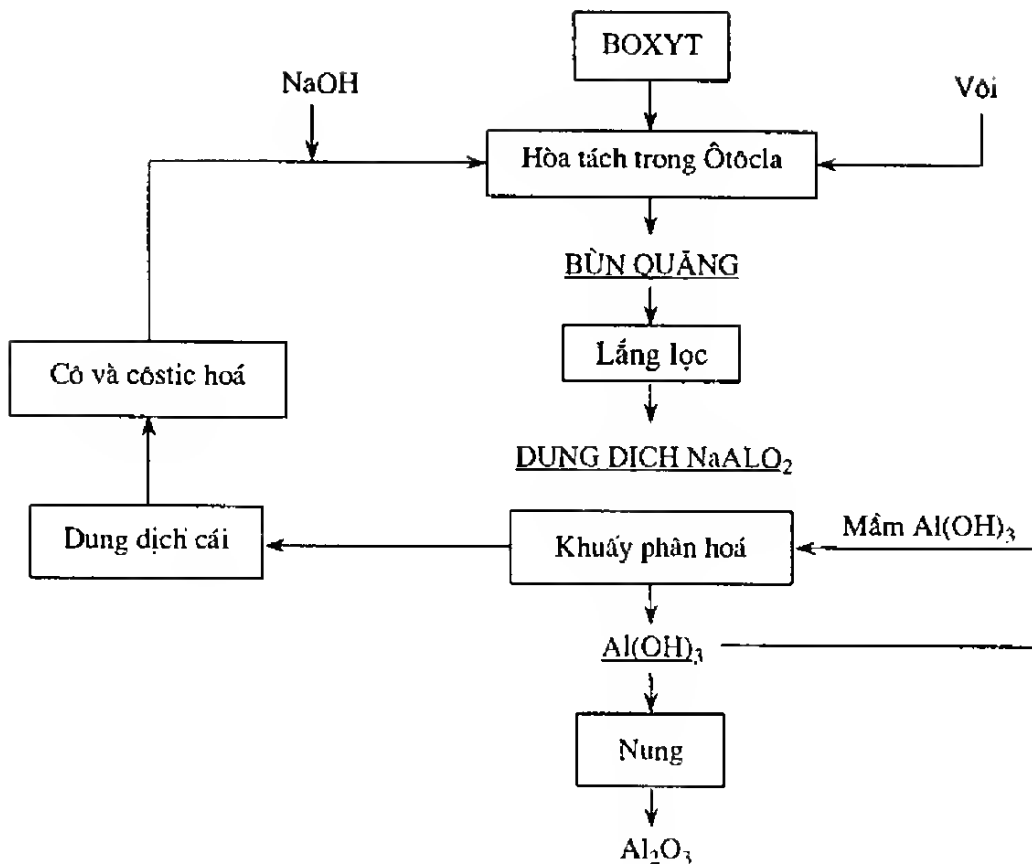
Phương pháp Baye được sử dụng rất rộng rãi để sản xuất oxyt nhôm từ boxyt chứa ít SiO_2 . Sơ đồ công nghệ của phương pháp được thể hiện trên hình 2.22. Phương pháp Baye gồm các giai đoạn:

Hoà tách trong Ôtôcla

Ôtôcla là bình thép không gỉ, hình trụ, chịu áp lực cao. Boxyt (đã nghiền nhỏ) và NaOH được đưa vào bình. Bình được gia nhiệt bằng hơi nước để đạt nhiệt độ $235 \div 250^\circ\text{C}$ và nâng áp suất lên $35 \div 40\text{bar}$.

Trong điều kiện đã nêu sẽ xảy ra phản ứng sau:





Hình 2.22. Sơ đồ công nghệ sản xuất oxyt nhôm (phương pháp kiềm Baye).

Từ oxyt sắt sẽ hình thành hợp chất $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa làm cặn bã có màu đỏ, còn oxyt silic sẽ tác dụng với NaOH và $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ tạo thành $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ cũng nằm trong cặn bã. Như vậy, sản phẩm quặng sau khi được xử lý ở Ôtôcla là hỗn hợp bùn quặng gồm $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ và cặn bã. 90% các phần tử trong bùn quặng có kích thước $\approx 300 \mu\text{m}$.

Lắng lọc trong thùng bốc hơi

Từ Ôtôcla, bùn quặng được đưa vào thùng tự bốc hơi. Ở đây, bùn quặng bị sôi mãnh liệt và nhiệt độ của chúng giảm đi rất nhanh. Khi đó sẽ xảy ra phản ứng: $\text{NaAl}(\text{OH})_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaAlO}_2$

Sau khi pha loãng và lắng gạn sẽ khử được các oxyt sắt ra khỏi hỗn hợp đã nêu.

Khuấy phân hoá dung dịch NaAlO_2

NaAlO_2 được pha loãng và khuấy ở nhiệt độ $55 + 65^\circ\text{C}$ trong $30 + 40$ phút. Nhờ quá trình này, dung dịch trở nên đồng đều và các phần tử $\text{Al}(\text{OH})_3$ được tạo ra từ phản ứng sau tồn tại ở dạng phân tán, lơ lửng:



Hình thành các hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$ có kích thước lớn

Nhờ hai quá trình:

- Tạo mầm $\text{Al}(\text{OH})_3$ nhờ phản ứng trên và sử dụng lại chúng sau khi rửa.
- Tạo tinh thể $\text{Al}(\text{OH})_3$ lớn do sự kết tinh của chúng vào các mầm $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Rửa và nung dung dịch

Khi rửa dung dịch, sẽ thu được các tinh thể $\text{Al}(\text{OH})_3$ có kích thước lớn, các tinh thể kích thước nhỏ sẽ được quay lại công đoạn trước để làm tâm mầm kết tinh. Đồng thời, dung dịch còn lại (chứa NaOH) sẽ được cô đặc và costic hoá để dùng lại trong thiết bị Ôtôcla. Khi nung ở $1200 \div 1300^\circ\text{C}$, ta sẽ thu được sản phẩm oxyt nhôm:



Ưu điểm của phương pháp kiểm Baye

- Lưu trình đơn giản.
- Chất lượng sản phẩm tốt.
- Giá thành hạ.

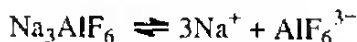
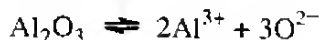
Phương pháp này được sử dụng rất rộng rãi và áp dụng cho cacbôxít tốt, có $\%\text{SiO}_2$ thấp.

2.6.3. Sản xuất nhôm kỹ thuật

Oxyt nhôm rất bền vững nên không thể hoàn nguyên chúng bằng C hoặc CO được. Muốn hoàn nguyên chúng phải dùng phương pháp điện phân. Phương pháp này được mô tả trên hình 2.23. Ở thiết bị điện phân, cực dương là hồ điện cực tự thiêu, còn cực âm là đáy bể kim loại.

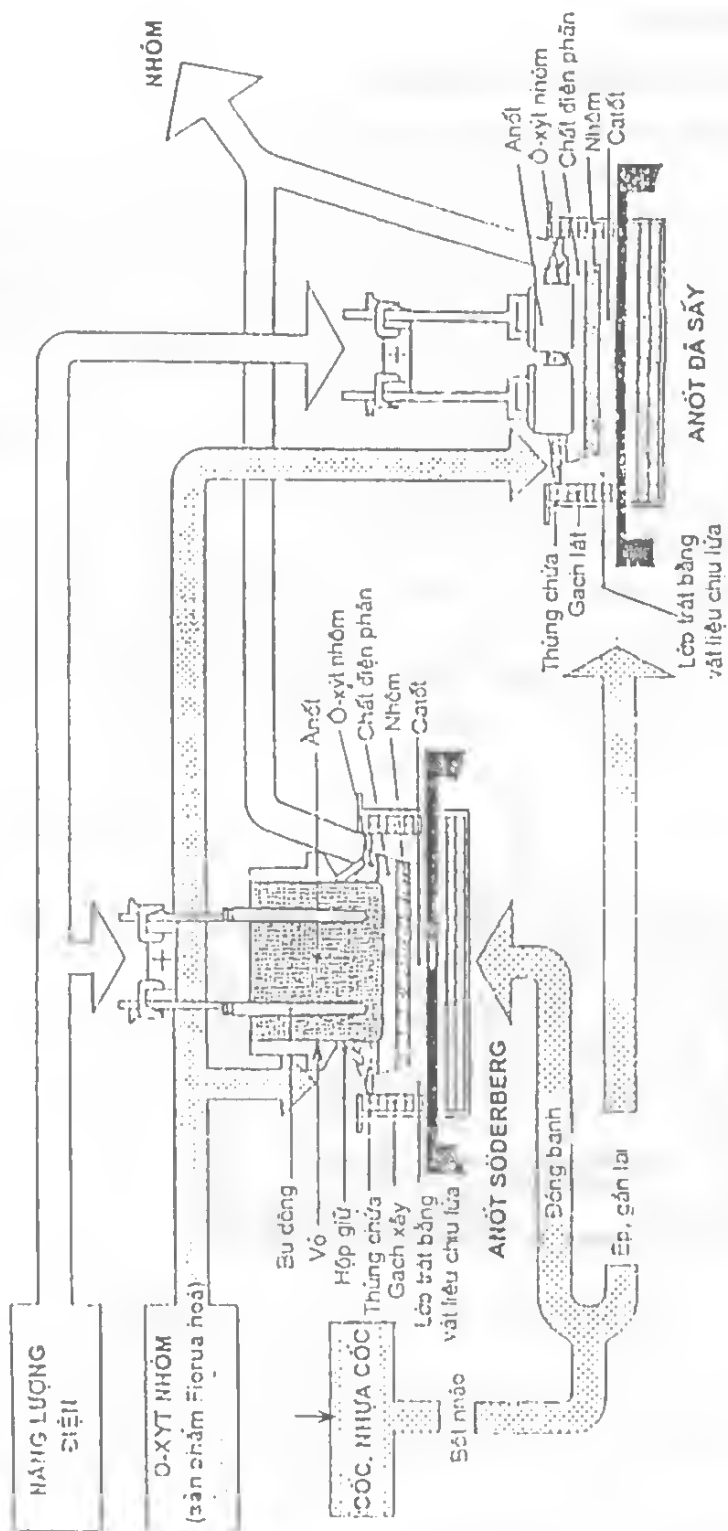
Trong bể điện phân, do lực liên kết trong oxyt nhôm rất lớn, nên phải dùng chế độ điện: điện áp 4V, dòng điện tới 150 000 A. Dung dịch điện phân là hỗn hợp Al_2O_3 và NaAlF_6 . Lượng Al_2O_3 chiếm $\leq 7 \div 10\%$.

Ở đây, oxyt nhôm và cryôlít bị phân ly ra các ion dương và âm:



Dưới tác động của dòng điện một chiều, các ion dương Al^{3+} và Na^+ chuyển về cực âm. Do thế điện cực khác nhau, chỉ có ion Al^{3+} phóng điện tạo thành nhôm. Tương tự, các ion âm O^{2-} và AlF_6^{3-} di chuyển về phía cực dương. Tại đây, chỉ có ion O^{2-} phóng điện, đóng thời kết hợp với C ở điện cực tạo thành khí CO và CO_2 .

Trong quá trình thực hiện công nghệ, oxyt nhôm được bổ sung đều đặn, còn nhôm lỏng được lấy ra khỏi lò sau thời gian xác định. Kết quả, ta nhận được nhôm sạch kỹ thuật với $\%\text{Al} = 99,7\%$. Các tạp chất còn lại trong nhôm chủ yếu là Fe , Si , Ti , các loại cryôlít, oxyt và cacbit nhôm cùng lượng khí hydro xác định.



Hình 2.23. Sơ đồ công nghệ sản xuất nhôm kỹ thuật từ oxyt nhôm.

2.6.4. Sản xuất nhôm sạch

- Phương pháp nấu tách và clorua hoá

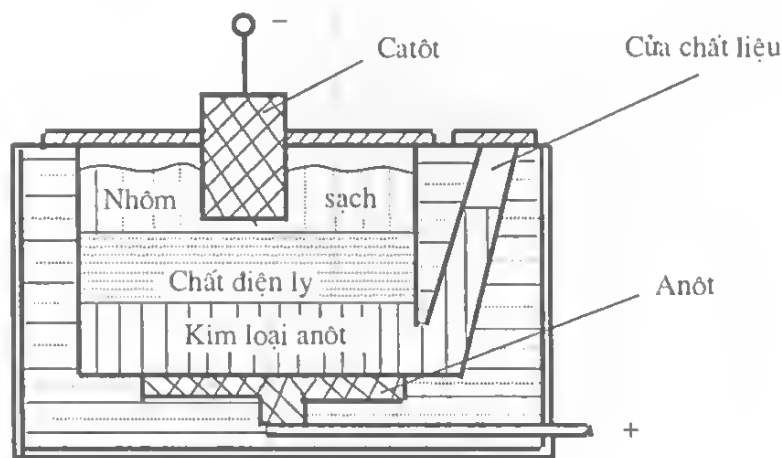
Phương pháp cho nhôm có độ sạch tới 99,9%Al.

Trong phương pháp này, nhôm kỹ thuật được nấu lại trong lò điện trở. Chúng được chất vào phần thành dốc nghiêng. Năng nhiệt trong lò lên tới $700 \div 710^{\circ}\text{C}$, nhôm sẽ chảy xuống đáy lò, còn các kim loại khó chảy như Fe, Si, Ti... chưa chảy, còn tồn tại ở trạng thái sệt được gạt ra khỏi lò. Để khử các tạp chất kim loại và phi kim khác cũng như khí hydro, khí clo được thổi sục vào đáy lò, trong bể kim loại trong khoảng 15 phút ở nhiệt độ $750 \div 770^{\circ}\text{C}$. Lúc đó sẽ xảy ra phản ứng: $\text{Cl}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3$

Khí AlCl_3 bay lên sẽ kéo theo khí hydro và các tạp chất lơ lửng. Các tạp Ca, Na... cũng bị clorua hoá và được loại ra khỏi nhôm.

- Phương pháp điện phân ba lớp (hình 2.24)

Phương pháp cho nhôm đạt độ sạch cao nhất (99,995%Al). Theo phương pháp này, dương cực là hợp kim nhôm Al-25%Cu, có tỷ trọng ở $\approx 600^{\circ}\text{C}$ là $\rho = 3 \div 3,5 \text{ g/cm}^3$, chất điện phân là hỗn hợp muối có thành phần 60% BaCl_2 , 23% AlF_3 và 17% NaF , có $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$, còn cực âm là nhôm sạch có $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$.



Hình 2.24. Điện phân ba lớp để sản xuất nhôm sạch.

Nhiệt độ trong lò đạt $760 \div 800^{\circ}\text{C}$, với điện áp bể điện phân là $6 \div 7 \text{ V}$. Chiều dày lớp hợp kim Al - 25% Cu là $20 \div 25 \text{ cm}$, lớp điện phân $12 \div 15 \text{ cm}$, còn lớp nhôm cực âm là $10 \div 15 \text{ cm}$.

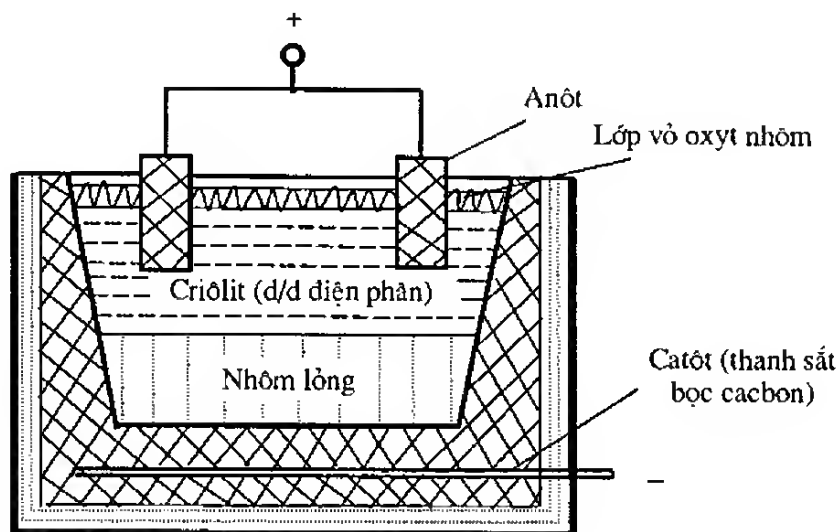
Al (trong hợp kim Al-25%Cu) tan:



Al^{3+} chuyển qua lớp trợ dung tới âm cực sẽ phóng điện:



Các kim loại có điện thế điện cực dương hơn nhôm (Cu, Fe, Si) không tan, vẫn ở dương cực. Các kim loại âm hơn nhôm (Mg, Ca...) ở dạng ion nhưng được giữ lại ở trong xỉ (vì điện thế phóng điện cao hơn nhôm).



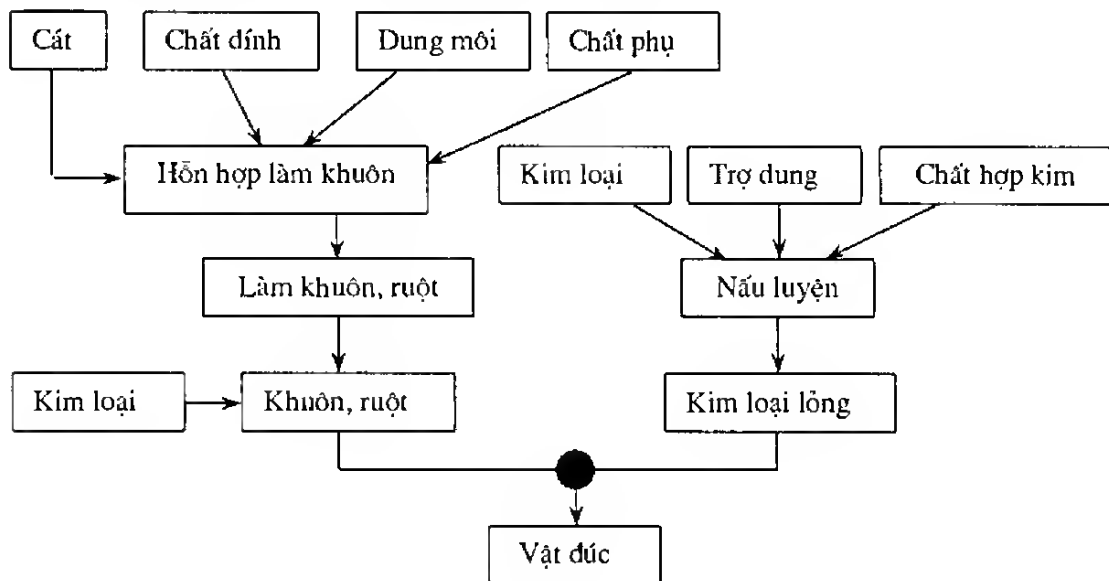
Hình 2.25. Sơ đồ nguyên lý bể điện phân sản xuất nhôm kỹ thuật.

ĐÚC KIM LOẠI

3.1. KHÁI NIỆM VỀ ĐÚC

Đúc là một phương pháp chế tạo chi tiết bằng cách rót kim loại lỏng vào khuôn đúc. Hình dáng của hốc khuôn giống hệt như hình dáng của chi tiết cần chế tạo. Kim loại đông đặc và hình thành vật đúc. Khuôn đúc có thể là khuôn đá, khuôn đất sét, khuôn cát, khuôn gôm, khuôn kim loại...

Có thể mô tả toàn bộ công nghệ đúc trong khuôn cát như sau:



- Đúc sản phẩm mỹ nghệ bằng thạch cao trong khuôn thạch cao;
- Đúc đá;
- Đúc nhựa dưới áp lực, đúc đồ nhựa trong khuôn.

Quy trình nói trên không phải là bắt buộc cho mọi công nghệ đúc. Thí dụ, đúc trong khuôn kim loại thì không có các công đoạn chế tạo hỗn hợp làm khuôn mà chỉ có chế tạo khuôn và ruột. Tuy có rất nhiều phương pháp đúc, nhưng vẫn có thể phân chia công nghệ

dúc thành các nhóm sau: Đúc thông thường (quá trình rót và đông đặc xảy ra dưới tác dụng của trọng trường) và đúc đặc biệt. Đúc đặc biệt có thể là đặc biệt về nguyên liệu, đặc biệt về công nghệ và đặc biệt về cách rót và quá trình đông đặc khác với trọng trường. Đúc đặc biệt lại được chia làm hai loại công nghệ đặc biệt:

a. *Đặc biệt về nguyên liệu và công nghệ*: có thể kể đến khuôn mẫu chảy, khuôn mẫu cháy, khuôn vỏ cứng, khuôn làm theo phương pháp A, N, D, C, CO₂ và khuôn V (vacum).

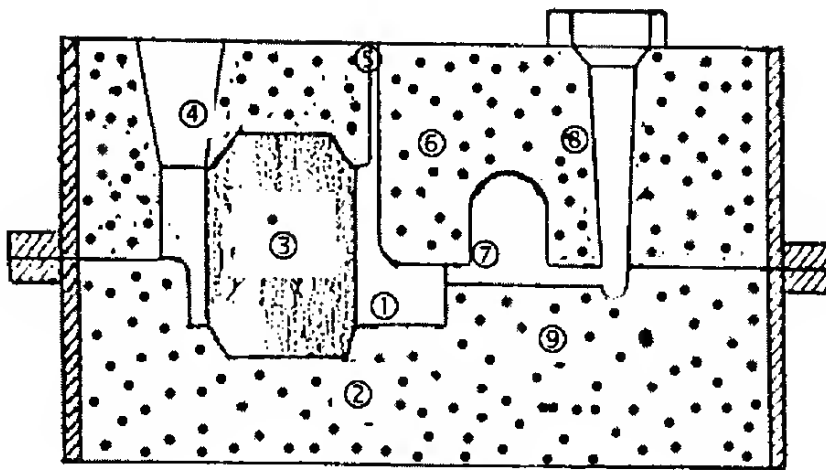
b. *Đặc biệt về cách rót*: đó là đúc áp lực cao; đúc áp lực thấp, đúc kháng áp; đúc ly tâm; đúc hút chân không; đúc đập lỏng; đúc liên tục.

- Hợp kim đúc và cách nấu luyện.

Gang xám, gang cầu, gang dẻo nấu trong các lò: lò đúc, lò điện hồ quang, lò cảm ứng.

Thép được nấu trong lò điện hồ quang, lò cảm ứng.

Hợp kim đồng, hợp kim Al, hợp kim kẽm, hợp kim dễ chảy nấu trong lò nổi đốt bằng dầu, than, lò điện trở, lò cảm ứng.



Hình 3.1. Cấu tạo khuôn đúc

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1- Hốc khuôn; | 2- Hòm khuôn dưới; |
| 3- Ruột đúc; | 4- Đệm ngót hờ; |
| 5- Đệm hơi; | 6- Hòm khuôn trên; |
| 7- Đệm ngót ngầm; | 8- Ống rót; |
| | 9- Rãnh dẫn. |

Các dạng đúc khác:

- Đổ dịch bùn sét để tạo phôi mộc cho đồ gốm trong khuôn thạch cao;
- Đúc bê tông để tạo cột, dầm, tấm, ống cống...

3.2. VẬT LIỆU LÀM KHUÔN

3.2.1. Cát khuôn

Mặc dù tính chất của hỗn hợp làm khuôn là kết quả tổng hợp và tác dụng tương hỗ của các thành phần tạo nên hỗn hợp nhưng trong hỗn hợp thời cát chiếm tỉ lệ cao nhất, khoảng 90%, nên tính chất của cát mang tính quyết định đến tính chất của hỗn hợp. Cát khuôn cần có các tính chất như chịu nóng tốt, trơ với tác dụng của kim loại lỏng, dẫn nhiệt tốt, cho khí đi qua dễ dàng, có độ bền cao khi dùng ít chất dính, giãn nở nhiệt thấp, ít dộc và sử dụng được nhiều lần.

Cát là tập hợp những hạt có kích thước, hình dạng và trọng lượng riêng khác nhau. Khả năng của cát thoả mãn được những yêu cầu trên thường được đánh giá theo các chỉ tiêu sau.

a. Thành phần hạt của cát

Chỉ tiêu này cho biết độ lớn của hạt cát, sự phân bố cỡ hạt, hình dạng hạt và trạng thái bề mặt của hạt. Để làm khuôn đúc, độ hạt của cát thường lấy từ $0,2 \div 1$ mm. Cát quá mịn phải dùng nhiều chất dính do có tổng diện tích bề mặt lớn, đồng thời làm cho hỗn hợp có độ thông khí kém, dễ gây rò khí. Cát quá to dễ gây khuyết tật cháy cát trên bề mặt vật đúc.

Dùng phương pháp sàng phân loại để đánh giá độ hạt của cát, nếu trên 70% lượng cát nằm trên ba cỡ sàng liên tiếp đó là cát tập trung, ngược lại gọi là cát phân tán. Xu hướng là nên dùng cát tập trung để sản xuất hỗn hợp làm khuôn. Hình dạng cát càng gần dạng cầu thì càng tốt vì hình cầu có diện tích bề mặt nhỏ nhất trong các loại hình nếu có cùng thể tích và khi đó lượng chất dính sử dụng sẽ ít hơn. Mặt khác, khe xỏ mao dẫn giữa các hạt cát hình cầu và do đó là độ thông khí của cát sẽ tốt hơn. Về hình dạng, có bốn loại cát, cát hạt tròn, cát hạt tròn cạnh, cát sắc cạnh và cát hình phiến. Trạng thái bề mặt của hạt cát quyết định đến sự liên kết giữa cát và chất dính và qua đó là ảnh hưởng đến độ bền của hỗn hợp làm khuôn. Thí nghiệm đã chứng tỏ rằng, chỉ cần loại bỏ các chất bẩn bên ngoài bề mặt hạt cát mà không cần tăng chất dính đã làm tăng độ bền của hỗn hợp làm khuôn lên gấp đôi. Điều này mở ra một hướng nghiên cứu và triển vọng mới: nâng cao tính chất hỗn hợp làm khuôn bằng cách thay đổi trạng thái bề mặt của hạt cát.

b. Thành phần khoáng học của cát

Thành phần khoáng học của cát quyết định rất nhiều đến tính chất của vật liệu như độ chịu nóng, khả năng tác dụng với kim loại lỏng, mối liên kết hạt cát và chất dính, sự giãn nở nhiệt. Mỗi loại khoáng có khả năng chịu nhiệt rất khác nhau, thí dụ cát thạch anh SiO_2 có nhiệt độ nóng chảy 1713°C , cát zircon ZrSiO_4 có nhiệt độ nóng chảy 1920°C . Cát thạch anh dễ dàng tác dụng với FeO để tạo thành hợp chất dễ chảy bám chặt lên bề mặt làm giảm chất lượng vật đúc.

c. Thành phần hoá học của cát

Một nguyên tố có thể tồn tại trong cát dưới dạng nhiều hợp chất khác nhau. Điều quan trọng ở đây là dạng tồn tại của nguyên tố chứ không phải sự có mặt của chúng đã làm ảnh hưởng đến chất lượng của hỗn hợp làm khuôn. Thí dụ, natri có mặt trong NaCl không làm gia tăng quá trình chuyển biến thù hình từ α -thạch anh sang α -tridimit ở nhiệt độ 1300°C , nhưng Na trong NaCO_3 cũng ở nhiệt độ ấy đã làm cho 85% α -thạch anh chuyển thành α -tridimit. Ngoài thành phần cơ bản là khoáng chất tạo nên cát, còn có các loại oxyt khác tồn tại trong cát. Các oxyt này thường làm xấu đi các tính chất của hỗn hợp làm khuôn do chúng dễ dàng hình thành các hợp chất hoá học có nhiệt độ nóng chảy thấp.

Các loại cát thường dùng:

- Cát thạch anh thành phần chính là SiO_2 , nhiệt độ nóng chảy 1713°C .
- Cát samôt $34\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 65\%\text{SiO}_2$, có thể chịu được đến 1800°C .
- Cát cacbon là cốc đúc nghiền nhỏ, chịu nhiệt tốt hơn, giãn nở nhiệt nhỏ, ít vỡ vụn.
- Cát magnezit: thành phần chủ yếu là MgO và một số oxyt khác. Thường dùng để đúc thép và gang chứa Mn.
- Cát cromit: thành phần gồm $\text{CrO}_2 + \text{FeO}$. Có thể chịu được nhiệt độ khoảng 1800°C . Dùng cho đúc thép. Không dùng lẫn với cát thạch anh và để tạo hợp chất dễ chảy.
- Cát olivin: thành phần là $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Nhiệt độ nóng chảy 1910°C . Dùng để đúc vật đúc gang và thép có thành dày vì nó không tác dụng với oxyt sắt.
- Cát zircon: thành phần chủ yếu là ZrSiO_4 . Cát này có tính chất ưu việt nhất trong các loại cát đúc. Dùng cho hỗn hợp làm khuôn và cả trong chất sơn khuôn.

3.2.2. Chất dính

a. Yêu cầu với chất dính

Chất dính là những vật liệu trong hỗn hợp làm khuôn, ruột có tác dụng liên kết các vật liệu hạt tạo cho hỗn hợp làm khuôn những tính chất nhất định, thoả mãn các yêu cầu làm khuôn. Thường dùng 2 loại chất dính, chất dính vô cơ và chất dính hữu cơ.

Chất dính phải thoả mãn các yêu cầu sau: tạo độ bền cho hỗn hợp, dễ dàng phân bố và phân bố đều xung quanh các hạt cát, không dính vào mẫu, hỗn hợp có độ linh động đủ lớn để làm khuôn; không hút nước hoặc hút nước ít; ít sinh khí; độ bền còn lại sau đúc của hỗn hợp phải nhỏ; giữ được tính chất trong thời gian dài, không gây độc hại cho sức khoẻ con người.

b. Các loại chất dính

Chất dính vô cơ

- Đất sét: Có ba loại khoáng sét, khoáng caolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; khoáng montmorillonit

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và khoáng illit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Trong đó khoáng montmorillonit có tính chất tốt hơn cả. Lượng dùng đất sét caolinit khoảng 10 + 12% so với khối lượng cát, sét bentonit 5 ÷ 7%, nếu sét bentonit đã biến tính thời lượng dùng còn nhỏ hơn nữa.

- Nước thủy tinh: Công thức hoá học $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ trong đó kim loại Me có thể là K^+ , Na^+ hoặc Li^+ . Nước thủy tinh được sử dụng nhiều trong sản xuất đúc vi rế tiền, dễ chế tạo, có độ bền khá cao. Nhược điểm của nó là độ bền còn lại lớn, không sử dụng lại được. Lượng dùng khoảng 3 ÷ 6% so với cát làm khuôn khi modul của nước thủy tinh là 2,8 ÷ 3,0. Phương pháp đông rắn nước thủy tinh là sấy; thổi khí CO_2 ; bằng FeSi và bằng este.

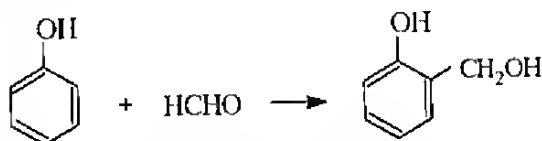
- Êtylsilicat: êtylsilicat là những este của axit silisic. Công thức hoá học $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{n+1}$ với $n = 1 \div 6$. Bản thân êtylsilicat không thể dính được mà phải qua quá trình thủy phân và trùng hợp để chuyển sang trạng thái keo. Thường dùng êtylsilicat làm chất dính trong khuôn gôm đúc mẫu chảy.

- Ximăng: Khuôn làm bằng hỗn hợp cát-ximăng có nhiều ưu điểm như độ bền cao, không cần đầm chặt, khuôn có độ thông khí cao, dễ sửa, ít có bọt cát. Nhưng nó cũng có nhiều nhược điểm như: chịu nhiệt kém, dễ nứt, hút nước, khó phá khuôn và không sử dụng lại được.

Chất dính hữu cơ

- Chất dính dầu. Có nhiều loại dầu nhưng không phải dầu nào cũng làm chất dính được. Chỉ có những dầu mà trong cấu trúc của nó có một đầu phân cực và những mối liên kết chưa bão hoà. Thoả mãn điều này có dầu trẩu, dầu lanh và dầu gai.

- Nhựa phenol fomaldehyt. Đây là sản phẩm của phản ứng giữa phenol và fomaldehyt trong môi trường kiềm hoặc axit có chất xúc tác.



Tuỳ thuộc vào môi trường phản ứng và chất xúc tác mà thu được nhựa nhiệt rắn hay nhựa nhiệt dẻo. Trong môi trường axit dư phenol sẽ thu được nhựa nhiệt dẻo. Trong môi trường bazơ dư fomaldehyt sẽ thu được nhựa nhiệt rắn. Nhựa nhiệt dẻo có tính thuận nghịch, khi gia nhiệt nhựa sẽ đông rắn nhưng khi hạ nhiệt nhựa lại trở về trạng thái lỏng. Muốn đông rắn phải dùng chất xúc tác, thường là urotropin. Nhựa thường dùng làm chất dính trong sản xuất khuôn mỏng vỏ.

- Tinh bột. Thường là bột ngũ cốc hay bột khoai tây. Tinh bột dùng làm chất dính trong sơn khuôn hoặc chất ổn định.

- Nước bã giấy. Là sản phẩm thải của nhà máy sản xuất gỗ, nhà máy sản xuất xenlulô.

- Nước mật. Hay còn gọi là nước rỉ đường, đó là sản phẩm của nhà máy sản xuất

đường. Hỗn hợp cát – nước mặt sau khi sấy không hút nước, độ bền tốt hơn nước bã giấy nhưng kém độ bền của hỗn hợp cát dầu.

3.2.3. Các chất phụ

Chất phụ trong hỗn hợp làm khuôn có tác dụng tăng cường một số tính chất đặc biệt cần có hoặc hạn chế một số tính chất nào đó của hỗn hợp làm khuôn. Thường dùng bột than, mùn cưa, dầu mazut, bột lưu huỳnh.

Các chất nói trên cùng với dung môi được trộn đều với nhau tạo thành hỗn hợp làm khuôn và đưa vào phân xưởng chế tạo khuôn.

3.3. CHẤT LƯỢNG VẬT ĐÚC VÀ THIẾT KẾ CHI TIẾT ĐÚC

3.3.1. Chất lượng vật đúc

Vật đúc được đánh giá là có chất lượng cao khi nó thoả mãn các yêu cầu sau đây.

- Kim loại có thành phần và tính chất hoàn toàn thoả mãn theo yêu cầu đặt ra khi thiết kế chi tiết. Vật đúc kết tinh theo hướng thuận lợi để đảm bảo không có rỗ co, rỗ ngót. Tổ chức kim loại phải thoả mãn yêu cầu về độ bền làm việc của chi tiết, thông thường, tổ chức càng nhỏ mịn càng tốt.

- Vật đúc phải có kích thước chính xác theo đúng bản vẽ công nghệ. Để đảm bảo được điều này, cần phải tính toán rất chính xác các yếu tố cấu thành nên lượng dư gia công khi tiến hành thiết kế công nghệ đúc như lượng dư bù co, lượng dư gia công cơ khí, lượng dư đánh động mẫu, lượng dư do mẫu giãn nở...

- Bề mặt nhẵn, đẹp. Phụ thuộc vào kim loại đúc mà chọn loại vật liệu làm khuôn và chất sơn khuôn cho thích hợp. Thông thường, vật đúc đúc trong khuôn kim loại có bề mặt tốt hơn đúc trong khuôn cát; đúc áp lực cao thì bề mặt còn tốt hơn nữa. Nhiệt độ kim loại lỏng cũng làm tăng chất lượng bề mặt vật đúc dưới góc độ làm tăng độ chảy loãng kim loại lỏng và tất nhiên là làm tăng tính in hình rõ nét trên bề mặt vật đúc.

3.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng vật đúc

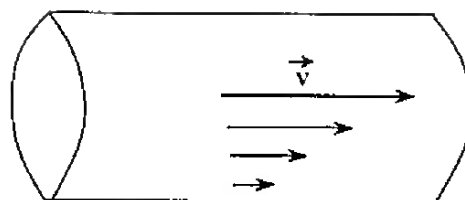
Có thể điều khiển quá trình đúc dựa vào các nguyên lý sau: ♦ Kim loại lỏng có độ chảy loãng tốt... để tránh đúc thiếu; ♦ Co ngót và dòng có hướng (có điều khiển sự đông đặc)... để tránh được rỗ co; ♦ Tốc độ truyền nhiệt và sự kết tinh... để có tổ chức kim loại mịn hạt; ♦ Ứng suất dư, nứt, cong vênh... để tránh nứt; ♦ Nguyên lý đầm chặt, đóng rắn và chất lượng khuôn cát... để tránh tạt bề mặt; ♦ Hoà tan khí, tương tác giữa khuôn và kim loại lỏng... để tránh rỗ khí.

a. Độ chảy loãng

Xét dòng chảy trong ống, hình 3.2. Do có ma sát giữa các phần tử của chất lỏng nên

tốc độ dòng chảy của các phần tử mô tả như hình bên. Ở tâm ống, tốc độ dòng chảy lớn nhất, chất lỏng ở sát biên hầu như không chuyển động. Xét một phần tử thể tích có diện tích tiếp xúc giữa hai lớp là S . Lực tác dụng tương hỗ giữa hai lớp là:

$$f = \eta S \frac{dv}{dx}$$



Hình 3.2. Dòng chảy trong ống.

Trong đó: $\frac{dv}{dx}$ - gradient tốc độ theo hướng vuông góc với hướng di chuyển chất lỏng;

η - độ sệt động lực hay còn gọi là độ sệt tuyệt đối, Ns/m^2 ; hoặc Poazơ kí hiệu là P ; $1P = \frac{1}{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

Độ sệt chuyển động là tỉ số giữa độ sệt động lực và khối lượng riêng của chất lỏng:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \text{ hoặc stoc } [\text{St}]; 1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

Độ chảy loãng ψ là giá trị nghịch đảo của độ sệt động lực:

$$\psi = \frac{1}{\eta} \quad [\text{m}^2/\text{Ns}]$$

Trên nhiệt độ nóng chảy, kim loại có độ loãng tương đối lớn. Điều đó làm cho kim loại lỏng dễ thay đổi hình dạng theo đường nét trong hốc khuôn khi điền đầy với tốc độ xác định (đối với trường hợp đúc nhờ trọng lực kim loại - gọi là phương pháp đúc thông thường).

Khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy thì kim loại cũng có thể chảy vào khuôn nhưng phải có áp lực nén hoặc đập (có thể gọi đây là trường hợp đúc áp lực hoặc quá trình biến dạng - rèn đập). Như vậy, có thể dùng những lực khác nhau tác dụng lên dòng kim loại lúc điền đầy khuôn: lực ly tâm khi đúc ly tâm, lực nén của piston khi đúc áp lực cao, áp lực thấp khi đúc chân không.

Độ loãng của kim loại lỏng khi điền đầy khuôn có ý nghĩa đặc biệt lớn trong sản xuất đúc. Tính chất công nghệ này được gọi là *khả năng điền đầy khuôn*. Nó là tính công nghệ và đồng thời cũng là *tính đúc* của hợp kim (độ chảy loãng của hợp kim), bởi vì nó xác định khả năng điền đầy khuôn của kim loại lỏng.

Mỗi khi kim loại lỏng nguội đến nhiệt độ dưới đường lỏng, trong nó đã bắt đầu hình thành các tinh thể của kim loại đông đặc, thời độ loãng giảm rất nhanh. Kim loại đang đông đặc (gồm hai pha: đặc và lỏng) còn có thể chảy tiếp, chừng nào mà các khung tinh thể của nó chưa đủ dày đặc để ngăn cản sự chuyển động của kim loại lỏng. Kim loại lỏng ngừng chảy, khi khối lượng các tinh thể đông đặc lớn hơn 20% (nghĩa là lúc đó đã có 20 % pha đặc).

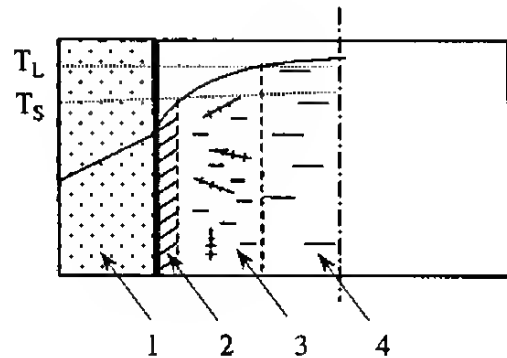
Tránh đúc thiếu bằng cách sau:

- Đối với khuôn: Khuôn phải nhẵn, có nhiệt độ cao, trở lực ít;
- Kim loại lỏng: nhiệt độ cao, chọn hợp kim có nhiệt độ chảy thấp hoặc có thành phần cùng tinh;
- Chuyển cách rót trọng trường sang dùng áp lực tác động vào kim loại lỏng.

b. Sự kết tinh & tổ chức kim loại

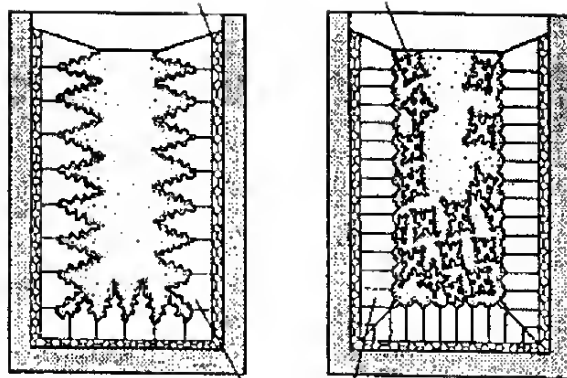
Khi rót kim loại lỏng vào khuôn, quá trình thải nhiệt của kim loại lỏng chủ yếu thông qua khuôn đúc, bởi vậy tốc độ nguội tương đối nhanh, nhiệt độ trong kim loại lỏng không đồng nhất, phần kim loại nằm sát thành khuôn được làm nguội với tốc độ rất lớn, càng vào tâm vật đúc, tốc độ nguội càng giảm dần. Một thí dụ về động học quá trình đông đặc của hợp kim có vùng hai pha được thể hiện trên hình 3.3.

Hình 3.3. Đông đặc của hợp kim 2 pha
 T_L - nhiệt độ đường lỏng; T_S - nhiệt độ đường đặc; T_{MT} - nhiệt độ môi trường
 1- Khuôn đúc; 2- Kim loại rắn;
 3- Vùng 2 pha; 4- Vùng lỏng.



Các đường biểu thị nhiệt độ của vật đúc và khuôn đúc trên hình 3.3 cho thấy, trong khoảng thời gian ngắn sau khi rót, gradient nhiệt độ trong khuôn đúc có giá trị rất lớn, kim loại lỏng được làm nguội rất nhanh. Trong quá trình rót, những dòng xoáy kim loại tạo ra sự ma sát rất lớn giữa kim loại với thành khuôn. Bởi vậy, theo lý thuyết hình thành mầm thời trong vùng tiếp xúc với thành khuôn sẽ có vô số những tâm mầm ngoại sinh được hình thành. Những mầm này sẽ lớn lên thành tinh thể theo cơ chế nhánh cây. Ban đầu các tinh thể ở vùng thành khuôn phát triển theo những hướng khác nhau cho đến khi chúng tiếp xúc và cản trở lẫn nhau. Hướng trục chính của nhánh cây trùng hoặc gần với hướng toả nhiệt chính vuông góc với thành khuôn. Các nhánh cây phát triển theo hướng này với một tốc độ nhanh nhất và nó cản trở sự phát triển của tinh thể lân cận có hướng phát triển bất lợi hơn. Sau quá trình cạnh tranh, một số tinh thể ngừng phát triển và số còn lại tiếp tục lớn lên theo chiều vuông góc với thành khuôn. Theo Khvorinov, ở lớp ngoài cùng của vật đúc, các tinh thể định hướng bất kỳ nhưng chỉ có những tinh thể mà hướng trục chính của nó tạo thành góc nhỏ hơn 45° so với hướng vuông góc với thành khuôn là có khả năng phát triển được. Trong số những tinh thể này một số sẽ ngừng phát triển do qui luật cạnh tranh. Số còn lại sẽ phát triển thành những tinh thể dài và có định hướng giống nhau.

Từ những điều đã trình bày trên, ta thấy rõ ràng là lớp ngoài cùng của thỏi đúc là những hạt tinh thể mịn có trục định hướng bất kỳ (hay còn gọi là lớp “da đúc” có cơ tính cao, có khả năng chống ăn mòn, chịu mài mòn tốt), phía trong là những tinh thể hình trụ có hướng vuông góc với thành khuôn. Nếu khuôn đúc có khả năng nguội lớn thời các tinh thể hình trụ định hướng có thể phát triển vào tận trung tâm thỏi đúc. Thỏi đúc có tổ chức hai vùng như đã



Hình 3.4. Cấu trúc tiêu biểu của thỏi đúc.

nêu gọi là tổ chức xuyên tinh. Tổ chức xuyên tinh có ưu điểm là ít rỗ co, chứa ít bọt khí phân tán, kim loại có mật độ xít chặt hơn; nhưng nhược điểm quan trọng là dễ bị nứt rách khi rèn hoặc cán sau này, nhất là ở tâm trục của thỏi đúc, nơi kết tinh sau cùng gồm toàn những nguyên tố dễ chảy nhất. Nếu vật liệu làm khuôn có hệ số dẫn nhiệt nhỏ thời tại vùng trung tâm đã có nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ kết tinh lý thuyết T_0 , xuất hiện các tâm mầm kết tinh trong khi các tinh thể định hướng từ bên ngoài chưa kịp phát triển vào trung tâm. Các mầm ở trung tâm sẽ lớn lên thành các hạt tinh thể. Hướng toả nhiệt ở đây là đồng đều theo mọi hướng nên các tinh thể cũng lớn lên theo các hướng là như nhau, một vùng tổ chức đồng trục được tạo thành ở trung tâm vật đúc. Như vậy, trong điều kiện đồng đặc bình thường vật đúc có ba vùng rõ rệt: lớp vỏ ngoài cùng là các tinh thể đều trục nhỏ mịn, tiếp theo là lớp tinh thể dài định hướng từ vỏ vào tâm vật đúc và cuối cùng trong tâm vật đúc là các tinh thể đều trục thô to.

Chiều dày đồng đặc ξ phụ thuộc vào thời gian đồng đặc được tính theo công thức:

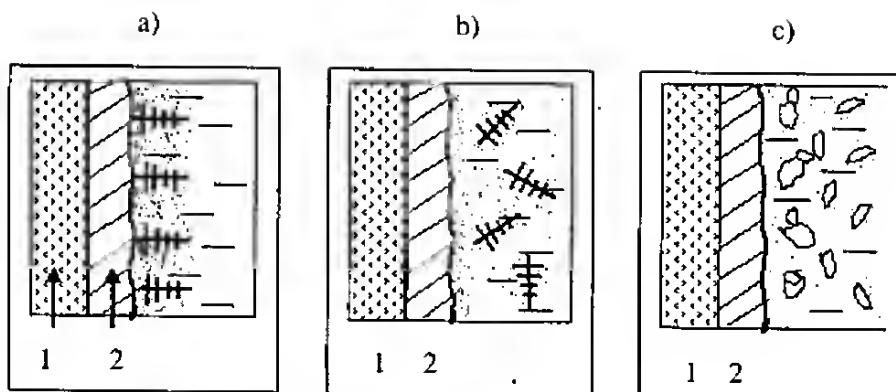
$$\xi = k\sqrt{t}$$

$$k = \frac{1,128 \cdot b_2 (T_{tx} - T_{mt})}{\rho_1 L}$$

Trong đó: $b_2 = (\lambda_2 \cdot C_2 \cdot \rho_2)^{1/2}$ gọi là hệ số tích nhiệt của khuôn; T_{tx} - nhiệt độ tiếp xúc kim loại lỏng và khuôn; T_{mt} - nhiệt độ môi trường; ρ_1 - khối lượng riêng kim loại; L - ẩn nhiệt kết tinh của kim loại.

- Ảnh hưởng của thành phần hợp kim và tốc độ nguội.

Tốc độ nguội lớn, vật đúc đông đặc nhanh. Đúc trong khuôn cát kim loại nguội chậm hơn so với trong khuôn kim loại, vật đúc dễ hình thành tinh thể nhánh cây và đồng trục hơn. Các nguyên tố hợp kim thường làm mở rộng vùng hai pha do đó làm tăng nguy cơ hình thành xốp co trong vật đúc.



Hình 3.5. Các dạng kết tinh của hợp kim:

1- Khuôn; 2- Kim loại đông đặc.

Tốc độ nguội khác nhau sẽ cho tổ chức kim loại cũng khác nhau:

- Ngồi chậm 10^2 °C/s ... nhánh cây thô
- Ngồi nhanh 10^4 °C/s ... mịn hạt, nhánh cây nhỏ
- Ngồi cực nhanh $10^6 - 10^8$ °C/s... vô định hình

Tổ chức kim loại khi kết tinh còn tùy thuộc vào khoảng đông của hợp kim. Hợp kim có khoảng đông lớn thường tạo tinh thể nhánh cây ở vùng giữa solidus và liquidus. Hợp kim Fe có khoảng đông nhỏ, hợp kim Al, Mg có khoảng đông lớn.

Hình 3.5 thể hiện 3 khả năng hình thành các kiểu đông đặc mà các điều kiện hình thành các tổ chức đó mô tả theo bảng 3.1.

Bảng 3.1. Điều kiện kết tinh của kim loại

	Kiểu a)	Kiểu b)	Kiểu c)
Điều kiện kết tinh	Ngồi chậm	Dung dịch đặc	Tác động cơ, điện, từ và biến tính
Tổ chức kim loại	Khoảng đông nhỏ Nhánh cây hình trụ	Khoảng đông lớn Nhánh cây đều	Hạt đều, không nhánh cây
Co ngót	Rõ ngót đường tám	Rõ xóp phân tán	Không có
Cơ tính	Bền không đồng đều, ngót sâu, ít nứt nóng	Bình thường	Bền, dẻo tăng, xóp, ngót giảm

Trong kỹ thuật, đôi khi cần các chi tiết có cấu tạo chỉ bao gồm một tinh thể còn gọi là đơn tinh thể. Thí dụ trong công nghiệp bán dẫn hay chế tạo những cánh tuabin đặc biệt. Đơn tinh thể có đặc tính rất bền hoặc có tính chất dẫn điện rất đặc biệt.

Bằng phương pháp kéo đơn tinh thể người ta đã sản xuất được các đơn tinh thể Si, Ge có đường kính $50 + 150$ mm, dài trên 1 m.

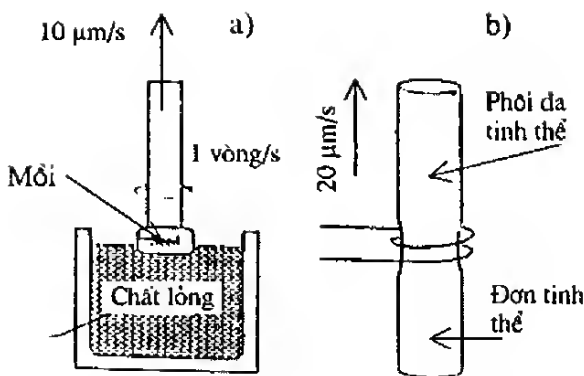
Các vật liệu nói chung đều có tính dẻo, tức là, ở nhiệt độ cao, vẫn xuất hiện trạng thái biến dạng ngay cả khi đã khử bỏ lực tác dụng. Silic tinh thể có tính chất rất đặc biệt, nó không bị dẻo và không có biến dạng dư ở nhiệt độ làm việc dưới 800°C . Với nguyên lý điện trở thay đổi khi thay đổi kích thước điện trở theo công thức $R = \rho L/S$, các cảm biến bằng silic có thể hoạt động với tần số hàng trăm triệu chu kỳ trong một giây mà không kèm theo bất cứ một sự trễ cơ học nào. Bởi vậy, cấu trúc nhạy cơ sử dụng silic làm phần tử cảm biến cơ rất có hiệu quả trong trường hợp tải tuần hoàn.

c. Co thể tích, xốp co và hướng đông đặc

Khi thay đổi nhiệt độ, mọi vật liệu đều thay đổi kích thước theo nguyên lý “nóng nở ra, nguội co lại”. Bởi vậy, khi đông đặc các kim loại và hợp kim đều co. Trong quá trình đông đặc và nguội của vật đúc, những hiện tượng vật lý xảy ra đều làm ảnh hưởng đến kích thước và tính đồng nhất của vật đúc. Quá trình co của kim loại - hợp kim đúc trong quá trình đông đặc và nguội, một mặt làm thay đổi kích thước bên ngoài của vật đúc, mặt khác tạo ra những điều kiện làm hình thành lõm co. Trong quá trình đông đặc, độ hoà tan khí trong kim loại giảm. Lượng khí không hoà tan có thể ảnh hưởng đến sự đồng nhất của vật đúc và làm tính chất của vật đúc xấu đi.

Bản chất của sự co là những thay đổi thể tích của kim loại khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái đặc và sự thay đổi thể tích khi có chuyển biến pha (chuyển biến perlit, chuyển biến cùng tinh). Khi trong vật đúc xảy ra những thay đổi đó, kích thước vật đúc thường là giảm đi và gây ra lõm co. Đồng thời, sự thay đổi về kích thước cũng sẽ gây ra ứng suất trong vật đúc. Nếu dựa vào quan điểm tổng thể để đánh giá kích thước vật đúc, thời khi xét đến những ảnh hưởng cơ bản, chúng ta phải tính đến đồng thời cả sự giãn nở của loại hợp kim sử dụng, sự giãn nở của khuôn đúc và cả sự ảnh hưởng của hình dạng vật đúc.

Co là một tính chất đúc quan trọng của kim loại. Khi vật đúc với thể tích ban đầu V_0 và chiều dài ban đầu L_0 nguội từ nhiệt độ T_0 đến nhiệt độ T_1 thì thể tích và chiều dài của nó ở nhiệt độ tương ứng sẽ là:



Hình 3.6. Hai phương pháp nuôi đơn tinh thể:

a- phương pháp Zochralski;

b- phương pháp luyện vùng.

$$V_1 = V_0 [1 - \alpha_v (T_0 - T_1)] \quad (3-1)$$

$$L_1 = L_0 [1 - \alpha (T_0 - T_1)] \quad (3-2)$$

Trong đó: α_v và α - hệ số co thể tích và hệ số co chiều dài, phản ánh mức độ co tương ứng của kim loại khi nhiệt độ giảm 1^0 trong khoảng $T_0 - T_1$; V_1 và L_1 - thể tích và chiều dài ở nhiệt độ T_1 .

Hệ số co thể tích lớn gần bằng ba lần hệ số co chiều dài: $\alpha_v = 3\alpha$. Điều đó được rút ra từ phép tính gần đúng quá trình co của khối lập phương với kích thước ban đầu: cạnh L_0 , thể tích V_0 ; sau khi co đặc, thể tích của nó bằng V_1 :

$$V_1 = L_1^3 = L_0^3(1 - \alpha)^3 = L_0^3(1 - 3\alpha) = V_0(1 - \alpha_v), \text{ như vậy: } \alpha_v = 3\alpha \quad (3-3)$$

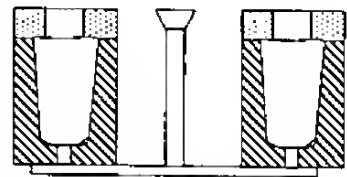
Co trước khi đông đặc và co trong khi đông đặc là co thể tích sẽ để lại rỗ co, rỗ ngót ở vật đúc. Co sau khi đông đặc cho tới khi kim loại nguội tới nhiệt độ phòng là co ngắn theo chiều dài, làm thay đổi kích thước, gây ra ứng suất và nứt trong vật đúc. Phần co thể tích của kim loại lỏng trước khi đông đặc càng giảm nhỏ càng tốt. Muốn vậy nên rót kim loại ở nhiệt độ thấp. Dùng phương pháp rheocasting vừa đúc vừa khuấy cho phép giảm nhiệt độ tới mức thấp nhất, hạn chế được quá trình co.

Phần co thể tích khi đông đặc tùy thuộc vào từng hợp kim. Đặc biệt là, gang xám không co ngót mà lại nở ra do có quá trình tiết graphit, thép và hợp kim màu co ngót nhiều. Hệ số co của một số kim loại và hợp kim cho ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Hệ số co của một số hợp kim

Hợp kim	Co thể tích khi đông đặc; %	Hợp kim	Co thể tích khi đông đặc; %
Al	6,6	70Cu-30Zn	4,5
Al có 4,5% Cu	6,3	90Cu-10Al	4,0
Al có 12% Cu	3,8	Gang xám	-2,5
Thép cacbon	2,5 ÷ 3,0	Gang trắng	4,0 ÷ 4,5
Thép 1% cacbon	4,0	Kẽm	6,5
Đồng	4,9		

Co thể tích sẽ sinh ra rỗ ngót (co thể tích tập trung) hoặc xóp co (co thể tích phân tán, có ở tâm nút nhiệt, co giữa những tinh thể nhánh cây). Để khắc phục hiện tượng co thường phải dùng đậu ngót, tức là phải thêm vào vật đúc một bộ phận để bổ sung kim loại cho vật đúc khi co. Hình 3.7 là thí dụ về đúc thép thổi trong khuôn kim loại, rót xi-phông có dùng đậu ngót.



Hình 3.7. Bù ngót cho thổi thép đúc.

Để tránh rỗ ngót trong vật đúc phải quan tâm tới các vấn đề kỹ thuật sau:

- Vòng tròn nhiệt và hướng đông: nguyên tắc đông đặc là phần kim loại xa hệ thống rót và hệ thống ngót phải được đông đặc trước. Nếu vẽ một vòng tròn tiếp xúc hai cạnh theo chiều dày của vật đúc, thời vòng tròn này khi lăn theo hướng đông đặc, phải có đường kính tăng dần.

- Cách đặt đậu ngót: đậu ngót trên, đậu ngót bên; dùng đậu ngót phát nhiệt hoặc dùng đậu ngót có áp lực càng tốt. Tỷ lệ thành phẩm khi đúc thép thường là $50 \div 60\%$, đúc gang $75 \div 85\%$.

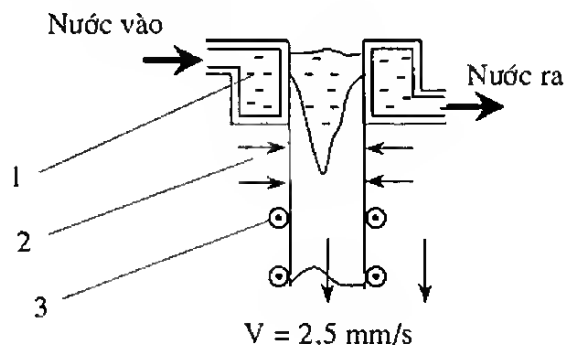
- Cách rót: rót bù vào đậu ngót, gang rót chỗ mỏng, thép rót chỗ dày, khi rót xi-phông hướng đông không thuận lợi nên phải rót nhanh.

- Vật làm nguội ngoài (gang nguội) và vật làm nguội trong (sắt nguội) cũng có vai trò phối hợp tăng cường cho đậu ngót.

Đúc thổi theo phương pháp đúc liên tục là giải pháp tốt để chống rỗ ngót cho thổi.

Hình 3.8. Đúc liên tục thổi thép:

- 1- thùng kết tinh;
- 2- phun nước làm nguội;
- 3- con lăn.



d. Ứng suất dư, nứt và cong vênh

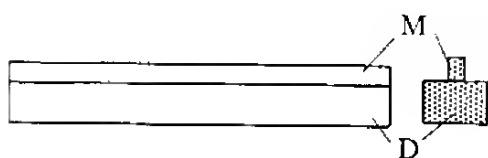
Nội ứng suất và ứng suất dư trong vật đúc khi nguội sau khi đông đặc

Xét một vật dạng thanh có chiều dày không đều nhau (hình 3.9), bao gồm một phần dày (D) và một phần mỏng (M). Khi làm nguội, phần mỏng luôn nguội nhanh hơn phần dày, đường nhiệt độ của phần dày D luôn nằm trên đường nhiệt độ phần mỏng M. Theo công thức (3-2) thời phần dày D luôn có chiều dài lớn hơn phần mỏng M do có nhiệt độ cao hơn. Vì hai phần trên là một khối liền nên trong quá trình thay đổi chiều dài các phần sẽ chịu kéo hoặc chịu nén tùy thuộc vào nhiệt độ và trạng thái biến dạng. Có thể chia quá trình nguội của chi tiết thành 3 giai đoạn:

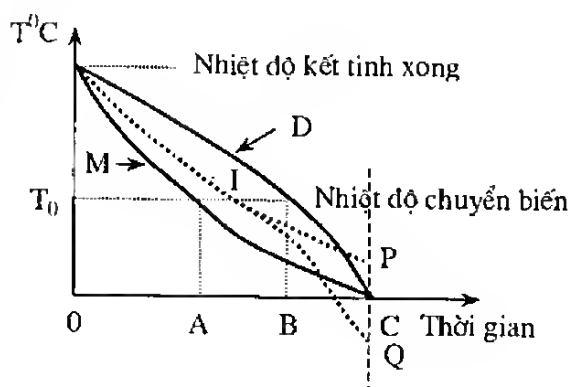
- Giai đoạn 1 (OA): nhiệt độ của cả hai phần đều cao hơn nhiệt độ biến dạng dẻo;
- Giai đoạn 2 (AB): nhiệt độ phần dày cao hơn nhiệt độ biến dạng dẻo, nhiệt độ phần mỏng thấp hơn nhiệt độ biến dạng dẻo;
- Giai đoạn 3 (BC): nhiệt độ cả hai phần thấp hơn nhiệt độ biến dạng dẻo. Tại nhiệt độ

chuyển biến T_0 , hai thanh dày + mỏng vẫn có chiều dài bằng nhau. Ngược xuống nhiệt độ thấp hơn T_0 , phần dày có nhiệt độ cao hơn nên nó có tốc độ nguội lớn hơn phần mỏng, do vậy chiều dài của phần dày (IQ) giảm nhanh hơn chiều dài phần mỏng (IP). Ngược xuống đến nhiệt độ thường, chiều dài của phần mỏng sẽ dài hơn rất nhiều so với phần dày. Thực tế hai phần này lại là một khối, nên trong vật đúc sẽ xuất hiện ứng suất.

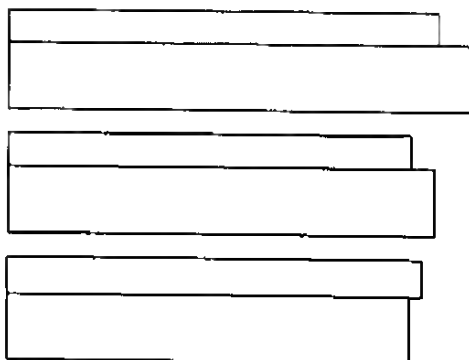
Nếu ứng suất chưa vượt quá giới hạn thời chi tiết sẽ chứa ứng suất dư bên trong. Nội ứng suất này mà vượt quá giới hạn bền của vật liệu thời chi tiết sẽ biến dạng (cong vênh thậm chí là nứt). Mỗi hợp kim có một nhiệt độ tới hạn, tại đó kim loại chuyển biến từ trạng thái biến dạng dẻo sang biến dạng đàn hồi; với gang thép nhiệt độ tới hạn khoảng 700°C , tại đó nội ứng suất có sự đổi dấu. Trong thực tế, một vật đúc hình trụ đặc có thể xuất hiện vết nứt trên bề mặt chi tiết, cả nứt theo chiều ngang và cả nứt theo chiều dọc (hình 3.10). Để hiểu được vấn đề này, có thể coi vật đúc bao gồm hai phần, phần vỏ mỏng có chiều dài L nguội nhanh và phần lõi dày nguội chậm. Theo phân tích ở trên thời phần vỏ vật đúc sẽ có ứng suất nén tức là nó luôn bị phần dày co cho ngắn lại và phần lõi vật đúc bị phần vỏ kéo dài ra, nó chịu ứng suất kéo. Đến mức nào đó vỏ vật đúc sẽ bị nứt ngang (kiểu cát khoanh).



Hình 3.9. Sự xuất hiện ứng suất trong vật đúc khi làm nguội.



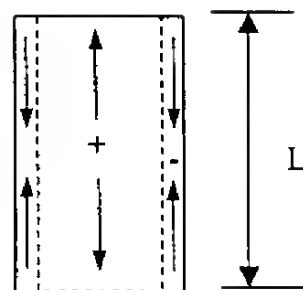
Có thể hình dung trạng thái ứng suất của chi tiết như sau:



Trạng thái	Kích thước	Ứng suất
M kéo dãn	ngắn	không có
D nén dãn	dài	không có
M kéo	ngắn	không có
D nén dãn	dài	không có
M nén d.hồi	dài	Nén
D kéo d.hồi	ngắn	kéo

Ứng suất dư tồn tại trong vật đúc có thể gây nguy hiểm: ứng suất dư lớn sẽ gây nứt nóng, nứt nguội, ứng suất dư vừa sẽ gây cong vênh, ứng suất dư nhỏ cũng không kém phần nguy hiểm.

Khi dùng thêm tải có thể sinh nứt hoặc khi cắt gọt một lớp dày do có sự phân bố lại ứng suất dư trong chi tiết sẽ sinh cong vênh. Thông thường, thép đúc trong khuôn kim loại được dỡ sớm khi còn nóng đỏ, tức là trên nhiệt độ tới hạn. Thí dụ về một trục cán đúc trong khuôn kim loại ở Thái Nguyên để nguội dưới nhiệt độ tới hạn rồi mới dỡ. Kết quả là trục cán sẽ có ứng suất dư ở bề mặt. Khi đem ủ khử ứng suất, vì tăng nhanh tốc độ nung nóng, mặt ngoài sẽ có ứng suất nhiệt nén tăng cường thêm vào ứng suất dư nén đã có, vật đúc sẽ nứt.



Hình 3.10. Ứng suất trong vật đúc hình trụ đặc.

Để giảm ứng suất dư có thể sử dụng những biện pháp sau đây

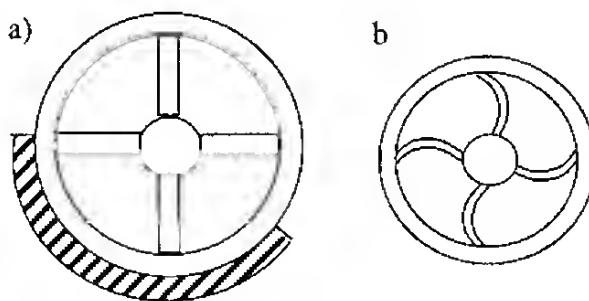
- Giữ cho vật đúc có nhiệt độ đồng đều khi đi qua vùng nhiệt độ tới hạn.
- Ủ khử ứng suất dư có tác dụng tăng dẻo, giảm bền để biến dạng. Ủ thấp hơn nhiệt độ tới hạn, ở nhiệt độ khoảng 550°C trong $2 \div 3$ h; ủ cao làm cho ứng suất giảm nhiều hơn.
- Ủ khử ứng suất bằng va đập nhiệt.
- Thời hiệu, để vật đúc ngoài trời một vài năm.

Để giảm cong vênh

- Tăng lượng dư gia công bù cho cong vênh.
- Tạo mẫu cong ngược.

Hình 3.11

- a- Đặt vật nguội ngoài;
b- Gân để biến dạng.



Giải pháp thiết kế chống nứt, nứt

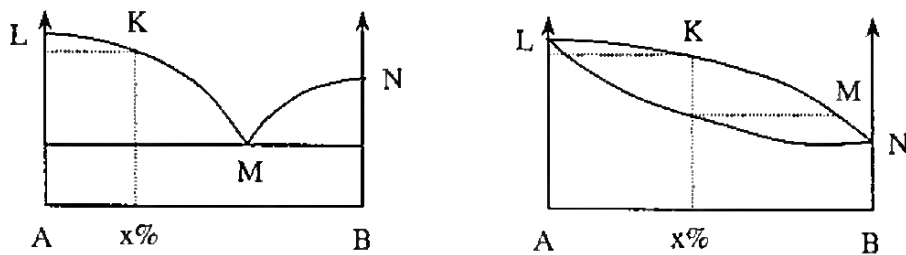
- Thiết kế giảm bán kính của nứt nhiệt.
- Đúc cân bằng tốc độ nguội bằng các giải pháp hệ thống rót, ngót, vật nguội... thí dụ hình 3.11a, vật nguội ngoài sẽ làm tốc độ đông đặc giữa cánh và vành bánh xe, tránh nứt ở chân cánh.

- Thiết kế để biến dạng (hình 3.11b). Cánh nan hoa có dạng cong để biến dạng. Khi vành bánh xe và moayơ co làm cho nan hoa cong lên mà không phá huỷ chi tiết.

e. Thiên tích

Thiên tích là sự không đồng đều về thành phần hoá học trong vật đúc xảy ra trong quá trình đông đặc của hợp kim. Nguyên nhân của quá trình này là sự kết tinh có lựa chọn trong hợp kim. Trên giản đồ hình 3.12 dễ dàng nhận ra hiện tượng thiên tích.

Giả sử hợp kim có thành phần ban đầu là $x\%$, khi nhiệt độ hạ xuống đến điểm K, hợp kim bắt đầu kết tinh. Do vật đúc được làm nguội liên tục nên thành phần các pha rắn và lỏng thay đổi liên tục theo đường đặc và đường lỏng. Đây chính là nguyên nhân gây ra hiện tượng không đồng đều về thành phần hoá học trong vật đúc đang đông đặc. Tùy theo tính chất và đặc điểm của quá trình mà người ta phân thiên tích ra làm ba dạng.



Hình 3.12. Giản đồ trạng thái của hai dạng hợp kim.

1. Thiên tích nhánh cây hay thiên tích trong tinh thể

Đây là sự không đồng đều về thành phần hoá học của hợp kim ở trong một hạt tinh thể. Phần phía trong kết tinh trước sẽ giàu các nguyên tố khó chảy hơn phía bên ngoài. Với các tinh thể dạng nhánh cây, trục chính của nhánh cây chứa nhiều nguyên tố có điểm nóng chảy cao hơn phần ở giữa các trục nhánh cây. Nguyên nhân của nó chính là sự khuếch tán không hoàn toàn của các nguyên tố trong quá trình kết tinh. Bởi vậy, thiên tích nhánh cây không chỉ chịu ảnh hưởng của tính chất của hợp kim mà còn chịu ảnh hưởng của điều kiện nguội. Ngươi chậm sẽ ít thiên tích nhánh cây. Loại thiên tích này có thể khử bỏ bằng cách ủ đồng đều thành phần, tạo điều kiện cho khuếch tán triệt để.

2. Thiên tích tỷ trọng hay thiên tích lớp

Thiên tích tỷ trọng là sự không đồng đều thành phần hoá học ở phần trên và phần dưới của vật đúc. Nguyên nhân cơ bản của loại thiên tích này chính là sự khác biệt về tỷ trọng của pha kim loại đã kết tinh và kim loại lỏng còn lại. Pha kim loại lỏng còn lại hoặc chìm xuống hoặc nổi lên mà không bao bọc lấy các tinh thể vừa kết tinh xong. Kiểu thiên tích này rất đặc trưng với các loại hợp kim đồng, thí dụ đồng thanh chì, đồng thanh nhôm khi nguội chậm hoặc khi đúc ly tâm.

Muốn tránh thiên tích tỷ trọng có thể dùng các phương pháp sau đây:

- Khuấy trộn hợp kim trước khi rót để làm đồng đều thành phần.
- Tăng tốc độ nguội khi kết tinh để cho quá trình thiên tích không kịp xảy ra.
- Bổ sung một số nguyên tố để làm cho quá trình kết tinh xảy ra sớm, hoặc tạo thành một bộ khung xương ngăn cản không cho các pha thiên tích lắng đọng, thí dụ Cu trong hợp kim Pb-Sb; Ni trong hợp kim Cu-Pb.

c. Thiên tích vùng hay thiên tích khu vực

Thiên tích vùng là sự không đồng đều thành phần ở trên cùng một tiết diện của vật đúc. Thí dụ trên tiết diện ngang, ở tâm giàu nguyên tố này và ở biên sẽ giàu nguyên tố kia. Thiên tích khu vực lại được chia ra làm hai loại, thiên tích thuận và thiên tích nghịch. Thiên tích thuận là thiên tích mà lượng tạp chất tăng dần từ ngoài vào tâm vật đúc. Thiên tích nghịch thì ngược lại.

Nguyên nhân của hiện tượng thiên tích này là:

- Sự kết tinh có chọn lựa
- Sự dịch chuyển của dung dịch lỏng có chứa nhiều nguyên tố dễ chảy giữa các tinh thể nhánh cây.

Sự dịch chuyển dung dịch lỏng chỉ xảy ra khi hợp kim kết tinh theo kiểu vùng hai pha. Trong trạng thái nửa lỏng nửa đặc ấy, các tinh thể nhánh cây đã liên kết với nhau thành dạng khung xương. Do quá trình co của pha đặc mà bộ khung đó bị nứt vỡ, pha lỏng chứa nhiều tạp chất chịu tác dụng của lực co, sẽ lấp tức lấp kín ngay vết nứt, tạo thành những vết thiên tích.

Đặc tính của thiên tích khu vực

- Không phải tất cả các nguyên tố đều gây thiên tích, thí dụ Mangan tuy có khối lượng riêng lớn nhưng không gây thiên tích trong dural; photpho rất dễ gây thiên tích trong thép; cacbon, lưu huỳnh và photpho dễ thiên tích trong gang. Lưu huỳnh thường tạo các pha sulfid như FeS và MnS và bị kim loại lỏng đẩy đến những vị trí có nhiệt độ cao như ở giữa thỏi đúc hay chân đầu ngót. Các photphit trong thép gang cũng thường bị đẩy ra phía ngoài vật đúc. Nếu hàm lượng P quá cao thì P nằm ở giữa các tinh thể ở dạng các pha độc lập, thí dụ khi $P = 0,4\%$ thì nó sẽ hình thành những lớp mỏng đen xung quanh các tinh thể, nhìn vào đó ta có thể biết các hạt ban đầu kết tinh có kích thước như thế nào.

- Khoảng đồng và chiều rộng vùng hai pha càng lớn, càng nhiều thiên tích.
- Tốc độ nguội càng nhỏ càng dễ hình thành thiên tích thuận, tốc độ nguội tăng làm tăng thiên tích thuận, đến giới hạn nào đó thì thiên tích thuận lại đổi thành thiên tích nghịch. Thí dụ thiên tích của đồng trong hợp kim nhôm đúc, nếu đúc trong khuôn cát thì xuất hiện thiên tích thuận, nếu đúc trong khuôn làm nguội bằng nước hoặc trong khuôn kim loại thì sẽ xuất hiện thiên tích nghịch.

f. Rỗ khí

Chịu tác dụng của nhiệt độ trong quá trình rót và điền đầy khuôn, trong khuôn cát sẽ xảy ra các quá trình:

- Sự bay hơi nước, các chất lỏng và chất dễ bay hơi khác của hỗn hợp làm khuôn;
- Sự giãn nở không khí trong các lỗ hổng của khuôn, ruột.

Những quá trình đó xảy ra ở lớp bề mặt của khuôn một cách đồng thời, do vậy người ta khó có thể khảo sát, nghiên cứu một cách riêng lẻ; nghĩa là phải xem xét một cách tổng hợp. Sự hình thành khí phụ thuộc trước hết vào hàm lượng các chất dễ bốc hơi (bụi than, chất dính hữu cơ) có trong hỗn hợp làm khuôn và hàm lượng nước. Khi hàm lượng chất dính và hàm lượng nước tăng, thời độ thông khí của khuôn giảm và lượng khí hình thành tăng. Điều đó làm tăng xu hướng hình thành rỗ khí trong vật đúc.

Khả năng hình thành rỗ khí phụ thuộc vào quan hệ giữa lượng khí được hình thành và độ thông khí của hỗn hợp khuôn. Khi trong khuôn lượng khí được hình thành lớn hơn, thời hỗn hợp khuôn phải có độ thông khí tốt hơn để phòng tránh sự hình thành rỗ khí. Những nguyên nhân gây ra rỗ khí trong vật đúc có thể là:

1. Khí được hình thành từ hỗn hợp khuôn

Trong trường hợp độ thông khí của hỗn hợp không tốt, thời áp lực của khí có thể đạt đến giá trị làm cho khí đi vào kim loại lỏng; nghĩa là áp lực khí p_k lớn hơn áp lực thủy tĩnh p_s . Quá trình khí hình thành từ khuôn thâm nhập vào kim loại xảy ra theo ba giai đoạn:

- Hình thành áp lực khí tại bề mặt tiếp xúc kim loại - thành khuôn;
- Khí thâm nhập từ bề mặt khuôn vào kim loại; nếu độ thông khí của hỗn hợp tốt, thời sẽ làm giảm khả năng khí thâm nhập vào kim loại lỏng;
- Hình thành bọt khí trong kim loại.

2. Nguồn khí hình thành từ phối liệu kim loại

Các khí (hydro, nitơ) tan trong kim loại và lưu lại trong kim loại và độ hoà tan của nó giảm khi nhiệt độ giảm. Những bọt khí đã tan vào kim loại có thể nổi lên và thoát ra ngoài khi lớp vỏ bề mặt vật đúc chưa đông đặc. Khi lớp bề mặt đã đông đặc, tốc độ nổi của bọt khí giảm, những bọt khí còn lại không thoát ra được và gây ra rỗ khí trong vật đúc. Lượng bọt khí lưu lại trong kim loại còn phụ thuộc vào mức độ khác nhau về tỷ trọng giữa kim loại và khí. Tỷ trọng của kim loại và khí chênh lệch càng lớn, thời tốc độ nổi lên của khí càng lớn. Do vậy, đối với những hợp kim có khoảng đông đặc lớn và tỷ trọng nhỏ (thí dụ: hợp kim nhôm đúc), thời khả năng hình thành rỗ khí lớn hơn.

g. Các khuyết tật bề mặt

Như đã trình bày trong chương 1, tồn tại các lỗ hổng giữa các hạt cát đối với hỗn hợp làm khuôn cát - chất dính. Kích cỡ lỗ hổng giữa các hạt cát có ý nghĩa lớn đối với quá

trình giải thích hiện tượng thâm nhập của kim loại vào giữa các hạt cát trên bề mặt tiếp xúc khuôn - kim loại. Có lý thuyết cho rằng, kim loại bay hơi (kim loại ở trạng thái hơi) thâm nhập vào lỗ hổng giữa các hạt cát rồi ngưng tụ tại đó. Nhưng thuyết này đã không được chấp nhận bởi hai lý do sau đây: thứ nhất lượng kim loại ngưng tụ trong lỗ hổng thời quá nhỏ, chưa đủ để có thể gây ra hiện tượng thâm nhập kim loại, thứ hai là thành phần kim loại trong lỗ hổng lại có cùng thành phần của hợp kim đúc. Thêm nữa, áp lực hơi riêng phần của các kim loại khác nhau thời rất khác nhau, cho nên sự ngưng tụ theo giả thiết đã đưa ra là không thể xảy ra. Như vậy, khi có sự tiếp xúc của kim loại lỏng với khuôn, việc kim loại có xâm nhập hoặc không xâm nhập vào khe hở giữa các hạt cát hay không còn phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố. Thí dụ, sức căng bề mặt kim loại lỏng, cột áp thủy tĩnh kim loại, tính chất hỗn hợp làm khuôn.

- Tác động của áp lực thủy tĩnh

Áp lực cần thiết để làm cho kim loại lỏng thâm nhập vào khuôn sẽ xác định giới hạn giữa hai trường hợp trên. Đó là áp lực cần thiết để đẩy kim loại vào các lỗ hổng giữa các hạt cát (ống mao dẫn). Để tính toán áp lực đó và xác minh bằng thực nghiệm, với mức độ gần đúng nhất định, người ta có thể dùng ống mao dẫn bán kính r tương ứng lỗ hổng giữa các hạt cát của khuôn được đảm chặt (hình 4.13).

Quan hệ sau đây thể hiện áp lực P_z ngăn cản sự thâm nhập của kim loại lỏng vào lỗ hổng giữa các hạt cát:

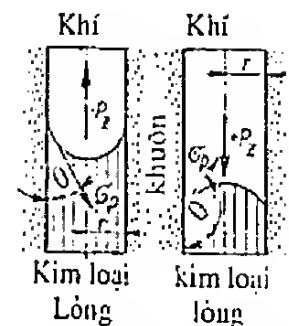
$$P_z = - \frac{2\sigma_p \cos \theta}{r} ; \text{Nm}^{-2}$$

Trong đó: σ_p - sức căng bề mặt của kim loại lỏng N/m; θ - góc thấm ướt giữa kim loại lỏng và ống mao dẫn; r - bán kính ống mao dẫn, m.

Dấu (-) có nghĩa rằng, kim loại lỏng lõm xuống và cho biết kim loại thâm nhập vào khuôn (hình 3.13).

Thí dụ, xác định áp lực cản sự thâm nhập kim loại: ống mao dẫn với bán kính $r = 0,2 \cdot 10^{-3}$ m (khuôn có độ đảm chặt nhỏ, hạt cát có dạng cầu đường kính $d = 1 \cdot 10^{-3}$ m), góc thấm ướt $\theta = 180^\circ$ và $\sigma_p = 1,5 \text{ Nm}^{-1}$, theo phương trình trên áp lực cản sự thâm nhập kim loại lỏng $P_z = 15 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-2}$. Áp lực này tương đương chiều cao áp lực cột nước 1,5 m hoặc 0,11 torr hoặc 0,214 m của hợp kim với khối lượng riêng $\rho = 7 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

Áp lực nào đẩy kim loại lỏng vào ống mao dẫn? Có thể đó là áp lực ngoài (thí dụ: khí) hoặc áp lực thấp ở phía cuối của ống mao dẫn. Trong điều kiện áp suất môi trường, chỉ riêng áp lực thủy tĩnh của kim loại cũng có thể thực hiện được chức năng đó. Đối với trường hợp



Hình 3.13. Hai trạng thái sức căng bề mặt của kim loại.

này, có thể rút ra được chiều cao áp lực tối thiểu h_p tương ứng với chiều cao cột kim loại với khối lượng riêng ρ , khi đó áp lực thủy tĩnh cân bằng với áp lực của sức căng bề mặt. Quan hệ sau thể hiện sự phụ thuộc của áp lực thủy tĩnh vào các yếu tố:

$$P_k = h_p \rho g$$

Trong đó: h_p - chiều cao cột kim loại, m; ρ - khối lượng riêng của kim loại kg/m^3 ; g - gia tốc trọng trường, m/s^2 .

Ở điều kiện cân bằng: $P_z = P_k$, người ta có thể rút ra giá trị h_p . Chiều cao áp lực h_p được gọi là *áp lực tới hạn thủy tĩnh*:

$$h_p = - \frac{2\sigma_p \cos \theta}{r\rho g}$$

Phương trình này cho thấy rằng, đối với cùng một loại hợp kim khi nhiệt độ không đổi, khối lượng riêng và sức căng bề mặt không đổi và với giả thiết góc thấm ướt không đổi, thời kim loại lỏng thấm nhập vào các lỗ hổng (ống mao dẫn) càng ít, nếu bán kính lỗ hổng càng nhỏ và độ đầm chặt hỗn hợp càng lớn. Áp lực tới hạn h_p tăng cùng độ đầm chặt khuôn.

Khi góc thấm ướt θ nhỏ hơn 90° , nghĩa là kim loại lỏng thấm ướt thành khuôn, thời kim loại có khả năng thấm nhập vào khuôn, bởi vì lúc đó áp lực thủy tĩnh tới hạn mang giá trị âm hoặc như vậy thời kim loại được hút vào các lỗ hổng trên bề mặt khuôn mà không cần tác động của áp lực thủy tĩnh.

Đối với những kim loại và hợp kim có khối lượng riêng nhỏ, thí dụ: những kim loại và hợp kim nhẹ, nguy cơ kim loại thấm nhập vào lỗ hổng ở bề mặt khuôn là không lớn, bởi vì khối lượng riêng ρ nhỏ của những hợp kim này làm tăng cao giá trị áp lực tới hạn.

Từ công thức trên cho thấy rằng, khi sử dụng hạt cát kích cỡ càng nhỏ, thời khả năng thấm nhập kim loại càng giảm. Đối với vấn đề này, có mối tương quan giữa một mặt là sự thấm nhập kim loại và mặt khác là độ thông khí, kích cỡ hạt và nhiệt độ thiêu kết. Thực tế cho thấy rõ mối tương quan giữa sự thấm nhập kim loại vào bề mặt khuôn và độ thông khí của khuôn. Có tác giả còn cho rằng, cần phải tính đến ảnh hưởng của áp lực thủy động đến sự thấm nhập kim loại vào khuôn. Như vậy phương trình xác định P_k nêu trên cần được bổ sung thêm phần áp lực thủy động. Khi chú ý đến ảnh hưởng của áp lực thủy động, phương trình trên được hiệu chỉnh như sau:

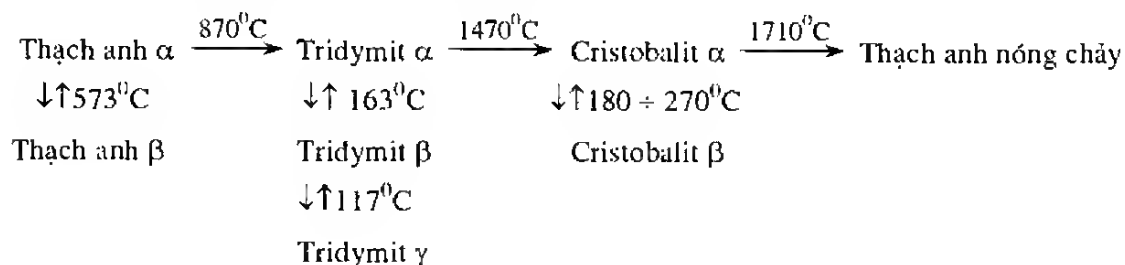
$$P_k = h_p \rho g + P_{1d}$$

Tuy nhiên cho đến nay, áp lực thủy động chỉ mới được xác định một cách định tính.

- *Chất cát*

Hỗn hợp cát thạch anh SiO_2 + chất dính là vật liệu làm khuôn phổ biến nhất. Cát thạch anh nóng chảy ở nhiệt độ lớn hơn 1700°C , do vậy nó là vật liệu thích hợp được dùng để chế tạo khuôn. Cát thạch anh có đặc tính axit, tác dụng với vật liệu bazơ. Đặc tính này làm giảm

tính chịu nhiệt của nó, bởi vì lúc tác dụng với vật liệu bazơ tạo nên các hợp chất dễ chảy, thí dụ: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ v.v. Oxyt silic SiO_2 không chứa nước có thể tồn tại ở các dạng thù hình: thạch anh α và β ; tridymit α , β và γ ; cristobalit α và β ; thạch anh lỏng. Quá trình biến đổi thù hình của thạch anh phụ thuộc vào nhiệt độ:



Những mũi tên nằm ngang thể hiện chiều biến đổi thù hình xảy ra chậm trong những điều kiện đặc biệt. Những mũi tên thẳng đứng thể hiện sự biến đổi thù hình xảy ra nhanh trong quá trình nung nóng và nguội. Cát thạch anh β tồn tại ở nhiệt độ thường và là loại tồn tại phổ biến trong tự nhiên.

Cháy cát là một dạng khuyết tật ở bề mặt vật đúc. Cháy cát được phân làm hai loại: cháy cát cơ học và cháy cát hoá học

Cháy cát cơ học được gây ra do sự thâm nhập đơn thuần của kim loại lỏng vào các lỗ hổng giữa các hạt cát. Như vậy có sự hình thành khung kim loại, các hạt cát nằm trong những khoảng không của nó. Mức độ cháy cát cơ học phụ thuộc vào độ lớn của áp lực thủy tĩnh và độ chảy loãng của kim loại, nghĩa là phụ thuộc vào mức độ quá nhiệt kim loại lỏng. Sự tăng nhiệt độ kim loại làm giảm độ sệt của kim loại lỏng và làm tăng độ chảy loãng; đồng thời nó làm giảm sức căng bề mặt. Thực tế cho thấy rằng, kim loại lỏng được quá nhiệt cao gây ra cháy cơ học dễ dàng hơn. Ngoài ra khí được hình thành khi kim loại lỏng tiếp xúc với khuôn cũng có ảnh hưởng đến quá trình thâm nhập kim loại vào khuôn. Khí được sinh ra làm giảm quá trình cháy cát cơ học, bởi vì khí đi vào các lỗ hổng và ngăn cản sự thâm nhập của kim loại. Do vậy trong một số trường hợp, người ta thường cho chất phụ gia vào hỗn hợp làm khuôn. Từ chất phụ gia, thí dụ: bột than đá, khí được hình thành ở nhiệt độ cao. Đối với những ruột có thành mỏng, khi tiếp xúc với kim loại lỏng trong thời gian dài, thời kim loại thâm nhập vào thành ruột rất sâu. Độ đầm chặt khuôn càng lớn, nguy cơ gây ra cháy cát cơ học càng ít hơn. Trong thực tế sản xuất đúc để đạt được chất lượng bề mặt vật đúc tốt, người ta dùng vật liệu làm khuôn có độ dẫn nhiệt cao, tỷ nhiệt cao và khối lượng riêng lớn, nghĩa là khuôn có hệ số hấp thụ nhiệt lớn.

Cháy cát hoá học được gây ra do sự thiếu kết và những phản ứng hoá học giữa các oxyt kim loại ở bề mặt và vật liệu làm khuôn. Dưới tác dụng của nhiệt, hiện tượng thiếu kết xảy ra và làm hình thành các oxyt trên bề mặt tiếp xúc khuôn - kim loại, đặc biệt khi đúc rót

thép hợp kim Mn (12% Mn). Trong trường hợp đúc rót thép hợp kim Mn, MnO trên bề mặt liên kết với SiO_2 của vật liệu khuôn và tạo thành các hợp chất: $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ có điểm nóng chảy 1322°C ; $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ nóng chảy ở nhiệt độ 1215°C và $3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ nóng chảy ở nhiệt độ 1200°C . Nếu như trong hỗn hợp làm khuôn có tồn tại Al_2O_3 , nó sẽ tạo ra hợp chất phức tạp nóng chảy ở nhiệt độ thấp 1060°C . Sự hình thành các hợp chất nêu trên gây ra sự chảy cát lớn trên bề mặt thành dày của vật đúc bằng thép Mn. Do vậy, đối với thép đúc hợp kim Mn, người ta thường dùng chất sơn khuôn không tác dụng và không liên kết với MnO. Đó là magnesit (MgO). Magnesit được dùng để làm chất sơn bề mặt khuôn hoặc vật liệu làm khuôn (cát áo) cho trường hợp đúc thép hợp kim Mn.

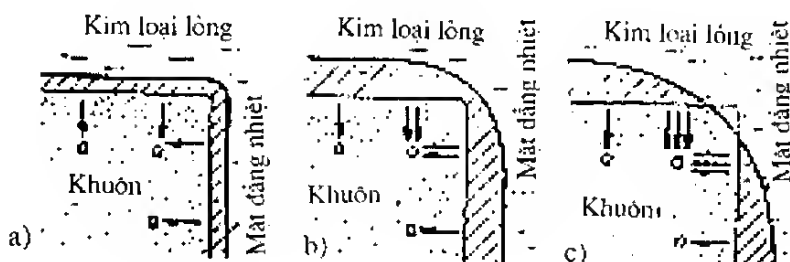
Do có tác dụng nhiệt lúc diễn diễn khuôn, độ bền hỗn hợp khuôn phải đảm bảo yêu cầu sao cho kích thước vật đúc không thay đổi trong quá trình diễn diễn khuôn, đông đặc và nguội của vật đúc. Tuy nhiên, độ bền khuôn phải có giá trị nhỏ lúc vật đúc đang co để không tạo ra sự ngăn cản quá trình co của vật đúc; như vậy sẽ tránh được hiện tượng nứt hoặc biến dạng vật đúc do ứng suất gây ra. Hai yêu cầu nêu trên trở thành đối lập nhau, do vậy người ta cần sử dụng hỗn hợp khuôn có một độ bền vừa đủ để đảm bảo được yêu cầu thứ nhất và không gây ra lực ngăn cản quá trình co của vật đúc. Khuôn tươi có thể bảo đảm cả hai yêu cầu nêu trên. Với khuôn khô có thể dùng hỗn hợp có sử dụng thêm chất phụ gia. Dưới tác dụng nhiệt do vật đúc tỏa ra trong quá trình nguội, độ bền của hỗn hợp giảm dần và không gây ra lực cản quá trình co của vật đúc. Tóm lại, để tránh được những khuyết tật vật đúc vừa nêu, hỗn hợp làm khuôn phải bền nhiệt và không tác dụng với hợp kim đúc.

Hiện tượng chảy cát (thiếu kết) trên bề mặt vật đúc có thể được gây ra do hoặc áp lực kim loại tác dụng lên bề mặt khuôn hoặc tác dụng nhiệt và hoá lý giữa khuôn và kim loại. Yếu tố quyết định đối với tất cả các loại thâm nhập kim loại vào khuôn là *hiệu suất nhiệt của khuôn và tính chất hoá lý của hỗn hợp*. Như vậy, kim loại có nhiệt độ nóng chảy và rót cao thường gây ra hiện tượng chảy cát và thâm nhập kim loại vào khuôn.

Sự thâm nhập kim loại vào các lỗ hổng giữa các hạt cát ở bề mặt của khuôn xảy ra ngay khi kim loại tiếp xúc với khuôn, mặc dầu lúc đó áp lực còn nhỏ. Tại một số vị trí của vật đúc, lớp đông đặc đầu tiên có thể lại nóng chảy trở lại do trong quá trình diễn diễn, dòng kim loại lỏng chảy qua những vị trí đó với thời gian lâu hơn. Những vị trí này phải hấp thụ từ dòng kim loại một lượng nhiệt lớn hơn, được nung nóng tiếp và đông đặc chậm hơn. Nhiệt độ được tăng lên làm cho kim loại thâm nhập tiếp vào lỗ hổng dễ hơn khi áp lực thuỷ tĩnh đạt giá trị tới hạn.

Để giải thích quá trình hình thành chảy cát cơ học, có thể khảo sát các đỉnh nhọn của khuôn và ruột nhả chìm trong kim loại lỏng. Hình 3.14a thể hiện giai đoạn đầu của quá trình đông đặc, một lớp kim loại kết tinh cách đều bề mặt khuôn ở phần khuôn nhô vào kim loại. Tại phần này, kim loại không thể nguội đủ nhanh như ở vị trí khác. Do vậy, bề dày lớp kim loại đã đông đặc tại đó giảm liên tục (hình 3.14b). Kết quả là tại phần khuôn nhô ra,

kim loại đã đông đặc lại được nung nóng và nóng chảy, mặt đẳng nhiệt của thời điểm đầu tiến sâu vào phần khuôn nhô ra (hình 3.14c). Tại đỉnh góc trong này, hỗn hợp bị tác dụng nhiệt lâu hơn và xảy ra sự cháy cát.



Hình 3.14. Sự hình thành cháy cát ở góc khuôn, ruột.

Do nhiệt độ của khuôn thấp, khi kim loại lỏng tiếp xúc khuôn thời quá trình thâm nhập kim loại vào lỗ hổng giảm theo hướng vào phía trong của khuôn. Khi sợi kim loại lỏng trong ống mao dẫn đã đông đặc, thời quá trình thâm nhập của nó vào khuôn sẽ ngừng. Tại phần dưới của khuôn và đặc biệt ở những vị trí có độ đầm chặt nhỏ, chiều dài sợi kim loại lỏng chảy vào lỗ hổng của khuôn thường là lớn nhất. Bề mặt vật đúc thường bị sần sùi ở những vị trí tiếp xúc với khuôn có hạt cát với kích cỡ thô to. Tuy nhiên, khi vật đúc nguội càng nhanh thời bề mặt vật đúc càng bóng đẹp, bởi vì trong điều kiện đó khả năng thâm nhập kim loại vào lỗ hổng giữa các hạt cát giảm đi. Khuôn nguội hoặc khuôn có khả năng tích nhiệt lớn sẽ làm cho bề mặt vật đúc nguội nhanh.

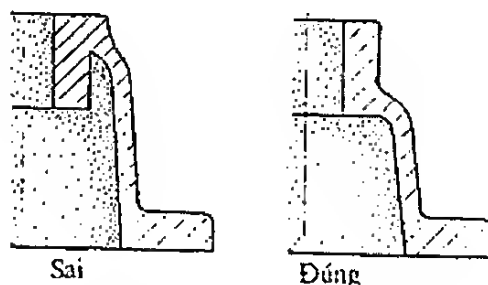
Để làm giảm sự cháy cát hoặc sự thâm nhập kim loại vào khuôn và để tạo được vật đúc có chất lượng bề mặt tốt, người ta có thể áp dụng ba biện pháp sau:

- Làm tăng khả năng tích nhiệt của khuôn ở những vị trí dễ gây ra cháy cát.
- Thay đổi kết cấu của vật đúc, hạn chế đến mức tối đa các góc trong và lỗ hổng trong chi tiết đúc, ở những vị trí mà sự toả nhiệt (thoát nhiệt) không xảy ra dễ dàng.
- Làm giảm độ xốp (lỗ hổng) ở bề mặt khuôn, ruột bằng cách sử dụng chất sơn khuôn thích hợp.

Đối với biện pháp thứ nhất, đã và đang có nhiều công trình nghiên cứu được ứng dụng trong thực tế. Thí dụ, ở những vị trí của khuôn, ruột chịu tác dụng nhiệt lớn, thời có thể sử dụng vật liệu cát magnesit hoặc crommagnesit. Khi chế tạo những vật đúc gang xám, có thể dùng vật liệu làm khuôn có trộn thêm gang vụn. Trong thực tế hiện nay, vật liệu làm nguội - sắt nguội - được sử dụng nhiều để làm tăng tốc độ nguội tại các vị trí khuôn, ruột chịu tác dụng nhiệt lớn. Sắt nguội có thể đặt trong hoặc ngoài.

Sắt nguội đặt ngoài là sắt nguội được đặt vào phần khuôn, ruột. Sắt nguội đặt trong là sắt nguội được đặt vào lỗ hổng khuôn và sau khi đông đặc nó sẽ nằm trở thành một phần vật đúc. Khi sử dụng sắt nguội đặt trong, cần phải làm sạch bề mặt và sấy nóng khô để bề mặt của nó dễ liên kết và hoà tan vào hợp kim đúc trong quá trình diễn đầy khuôn.

Đối với biện pháp thứ hai - thay đổi kết cấu vật đúc - thời cần phải có sự cộng tác chặt chẽ giữa người thợ đúc và người thiết kế chi tiết máy. Hình 3.15 thể hiện sự thay đổi kết cấu chi tiết đúc cho phù hợp với công nghệ đúc để làm giảm khả năng cháy cát. Khi tính toán và thiết kế hệ thống rót, người ta cần chú ý để sao cho kim loại lỏng không chảy vào một chỗ nhất định quá lâu và không làm quá nhiệt các vị trí có nút nhiệt.



Hình 3.15. Điều chỉnh kết cấu chi tiết để giảm khả năng cháy cát

Biện pháp thứ ba hiện đang được chú ý nhiều ở Việt Nam. Nếu chỉ dùng lớp sơn đơn giản vào bề mặt khuôn, ruột thời chưa phòng tránh được cháy cát và sự thâm nhập kim loại lỏng vào các lỗ hổng trên bề mặt khuôn. Khi cát làm khuôn có kích cỡ thô to, thời cần tiến hành lớp sơn dày thích hợp. Trong xương đúc, hỗn hợp sơn khuôn ruột tốt nhất là hỗn hợp không chứa nước. Đó là hỗn hợp sơn khuôn ruột để bắt lửa, thí dụ: dung dịch rượu của nhựa phenol.

- Rỗ cát

Rỗ cát thường thể hiện ở bề mặt vật đúc và được nhận biết khi trên bề mặt có những lỗ nhỏ trong đó có chứa những hạt cát. Rỗ cát hình thành do sự bào mòn thành khuôn bởi tác dụng của dòng kim loại lỏng và bức xạ nhiệt. Sự bào mòn thành khuôn xảy ra chủ yếu trong hệ thống rót. Thành khuôn bị xói mòn do độ bền của hỗn hợp kém, độ đầm chặt không đủ. Do vậy, dòng kim loại lỏng dễ cuốn hạt cát ra khỏi bề mặt khuôn trong quá trình diễn đầy.

Tăng độ bền của hỗn hợp lại làm giảm độ thông khí của khuôn. Như vậy, để đảm bảo cả hai yếu tố độ bền hỗn hợp và độ thông khí của khuôn, cần chú ý đến việc xác định thành phần của hỗn hợp làm khuôn cho hợp lý.

Ngoài ra cần phải chú ý đến khả năng đầm chặt của vật liệu làm khuôn, bởi vì nếu vật liệu có khả năng đầm chặt tốt, độ đồng đều của hỗn hợp làm khuôn trong toàn bộ khuôn sẽ được đảm bảo. Khi mọi góc cạnh của khuôn đều có độ đầm chặt tối thiểu, việc bào mòn thành khuôn do dòng chảy kim loại gây ra sẽ giảm đi đáng kể.

Tóm lại, khi độ bền của hỗn hợp làm khuôn kém và có sự tác dụng của bức xạ nhiệt

làm giãn nở cát, thời khả năng hình thành rỗ cát dễ xảy ra. Do vậy, để phòng tránh rỗ cát, người ta thường chú ý đến những biện pháp sau:

- Xác định đúng thành phần của hỗn hợp làm khuôn, công nghệ trộn hợp lý.
- Sử dụng khuôn khô.
- Hệ thống rót phải hợp lý, sạch, đảm bảo đủ yêu cầu, làm tròn góc, cạnh và có biện pháp phòng tránh hiện tượng chảy rớt khi kim loại lỏng chảy vào khuôn.
- Sử dụng loại chất sơn khuôn chất lượng cao: sơn bền và tốt.
- Vùng ngưng tụ

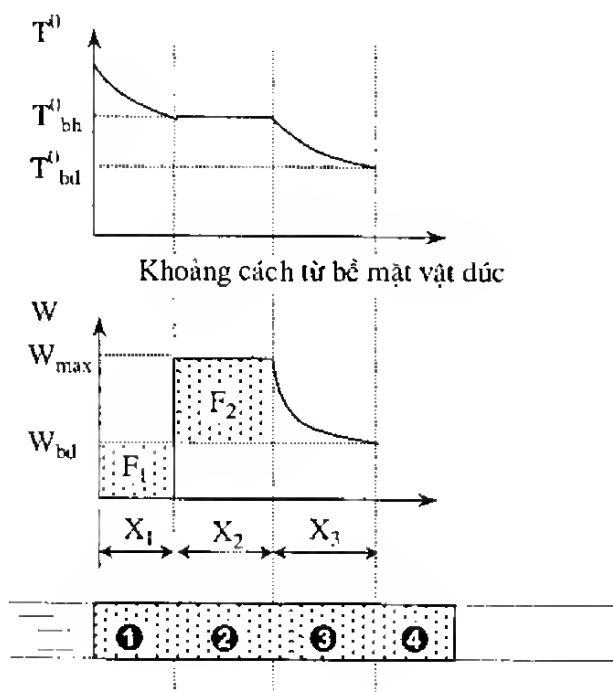
Trong quá trình điền đầy khuôn, phần bề mặt của khuôn nhận hấp thụ nhiệt của kim loại lỏng. Do bị nung nóng, bề mặt khuôn được sấy nóng đến mức nước bốc hơi rồi ngưng tụ bên trong khuôn, cách bề mặt khuôn vài milimét. Như vậy, bên trong bề mặt khuôn vùng ngưng tụ được hình thành (hình 3.16). Người ta chia thành khuôn, kể từ bề mặt tiếp xúc, thành bốn vùng khác nhau về độ ẩm:

- Vùng 1: nhiệt độ giảm từ cực đại đến 100°C . Vùng này có độ ẩm bằng không.

- Vùng 2: đây là vùng ngưng tụ, nhiệt độ trong vùng 2 là không đổi (100°C), độ ẩm đạt giá trị cực đại. Về lý thuyết, theo chiều xa dần bề mặt tiếp xúc, độ ẩm thay đổi từ giá trị ban đầu đến cực đại rồi lại giảm về giá trị ban đầu. Phần đầu của vùng này có nhiệt độ 100°C , sau đó nhiệt độ giảm dần.

- Vùng 3: trong vùng này, nhiệt độ và độ ẩm giảm dần về giá trị ban đầu.

Nếu độ thông khí của khuôn kém, hơi ẩm khó có thể thoát ra ngoài. Trong trường hợp này, lượng ẩm bốc hơi bằng độ ẩm ngưng tụ, nghĩa là $F_1 = F_2$ (hình 3.16). Sau một thời gian, đường cong độ ẩm dịch chuyển sang bên phải, tốc độ dịch chuyển của nó chính là tốc độ dịch chuyển của vùng ngưng tụ. Như vậy, chiều rộng các vùng 1, 2 lớn dần lên trong khi đó chiều rộng vùng 3 giảm dần.



Hình 3.16. Vùng ngưng tụ trong khuôn cát tươi.

3.4. THIẾT KẾ CÔNG NGHỆ

3.4.1. Chọn mặt phân khuôn, cách bố trí vật đúc, lệ thống rót, ngót, hơi trong khuôn

Mặt phân khuôn là mặt phẳng hoặc không phẳng có tác dụng phân chia vật đúc thành các phần khác nhau, để làm khuôn và mẫu. Trong quá trình làm khuôn, mặt phân khuôn sẽ là bề mặt phân chia các khuôn trên và dưới. Mặt phân khuôn được lựa chọn theo các nguyên tắc sau đây:

- Những phần quan trọng của vật đúc nên đặt ở khuôn dưới hoặc ít nhất cũng là ở phía thành của khuôn đúc để đảm bảo chất lượng. Kết cấu vật đúc trong khuôn phải đảm bảo hướng dòng thuận lợi để tránh rỗ co, ngót và đặc biệt phải thuận lợi cho việc đặt ruột.
- Vị trí của vật đúc trong khuôn phải đảm bảo cho bộ mẫu đơn giản, ít miếng rời, nếu là mẫu nguyên càng tốt.
- Chỉ nên thiết kế một mặt phân khuôn, mặt phân khuôn đơn giản nhất là mặt phẳng và trùng với mặt phân mẫu.
- Hạn chế thiết kế miếng rời, trong trường hợp làm khuôn trên máy, phải thay thế miếng rời bằng ruột.
- Mặt phân khuôn phải đảm bảo chiều cao hai nửa hòm khuôn phải nhỏ nhất.

3.4.2. Thiết kế mẫu và hộp ruột

Mẫu và hộp ruột có thể làm bằng gỗ khi sản xuất loạt nhỏ hoặc bằng kim loại khi sản xuất loạt lớn. Kích thước của mẫu và hộp ruột khác hẳn so với kích thước của vật đúc vì còn phải tính đến các loại co ngót của kim loại, lượng dư gia công, lượng dư đánh động mẫu, giãn nở của mẫu khi gặp nước (mẫu gỗ). Khi thiết kế ruột đặc biệt phải lưu ý đến khe hở đầu gác ruột và hệ thống thoát hơi cho ruột.

3.4.3. Tính toán hệ thống rót, hệ thống ngót, thoát hơi

Trước hết phải xác định thời gian rót hợp lý, tức là thời gian rót đảm bảo cho kim loại điền đầy hoàn toàn vật đúc. Thời gian rót hợp lý được tính theo:

$$t = \beta \sqrt[3]{s \cdot G} \quad ; \text{ giây}$$

Trong đó: β - hệ số phụ thuộc vào vật liệu (cho trong số tay đúc); s - chiều dày trung bình của vật đúc mm; G - khối lượng vật đúc kể cả hệ thống rót, ngót (kg).

$$\text{Thiết diện rãnh dẫn: } F_{\min} = \frac{G}{0,31 \cdot \mu \cdot \sqrt{h_{tb}} \cdot t} \quad ; \text{ cm}^2$$

Trong đó: G - khối lượng vật đúc kể cả hệ thống rót, ngót, kg; μ - hệ số trở lực chung của khuôn (tra bảng); h_{tb} - cột áp thủy tĩnh trung bình của kim loại lỏng, cm; t - thời gian rót, s.

Thiết diện rãnh lọc xỉ F_x , ống rót F_R được chọn như sau:

Với gang: $F_d : F_x : F_R = 1 : 1,2 : 1,4$

Với thép thành mỏng: $F_d : F_x : F_R = 1 : 1,1 : 1,2$

Với thép thành dày: $F_d : F_x : F_R = 1 : 1,05 : 1,1$

Ngày nay đã có những phương pháp thiết kế hệ thống rót theo kiểu cao áp và thấp áp mà nguyên lý của chúng khác hẳn với những tính toán nêu ở đây.

Đậu ngót vật đúc thường thiết kế cho vật liệu thép, gang dẻo, gang cầu và các kim loại màu. Nguyên lý đặt đậu ngót là phải dựa vào vòng tròn nhiệt và các nút nhiệt có trên bản vẽ chi tiết. Nếu vòng tròn nhiệt tạo hướng dòng thuận lợi, đậu ngót được đặt ở vị trí cao nhất trên vật đúc. Nếu vòng tròn nhiệt không tạo hướng dòng thuận lợi thì đặt đậu ngót ở những nơi có nút nhiệt bằng các loại đậu đặc biệt như đậu ngót ngầm, đậu ngót bên sườn...

Đậu hơi là hệ thống thoát hơi trong hốc khuôn nên nó phải được đặt ở chỗ cao nhất của vật đúc.

3.4.4. Chế độ nhiệt luyện vật đúc

Trong quá trình đông đặc, trong vật đúc luôn tồn tại ứng suất dư. Nhiệt luyện là các phương pháp để khử ứng suất dư hoặc nhằm cải thiện tính chất của vật đúc. Nhiệt luyện vật đúc bao gồm thời hiệu, ủ khử ứng suất, ủ khử trắng, nhiệt luyện gang dẻo, nhiệt luyện gang cầu.

3.4.5. Đúc thử và lập phiếu công nghệ

Sau khi thiết kế công nghệ phải tiến hành chế thử để bổ sung và hoàn thiện qui trình chế tạo, đi đến hoàn chỉnh công nghệ bằng một phiếu công nghệ. Trong phiếu công nghệ, có ghi đầy đủ các thông số về: hỗn hợp làm khuôn và tính chất; thành phần kim loại và công nghệ nấu luyện; nhiệt độ và thời gian rót; bộ mẫu và cách chế tạo; kích thước hệ thống rót, ngót; các loại mã đỡ và qui định bậc thợ làm khuôn.

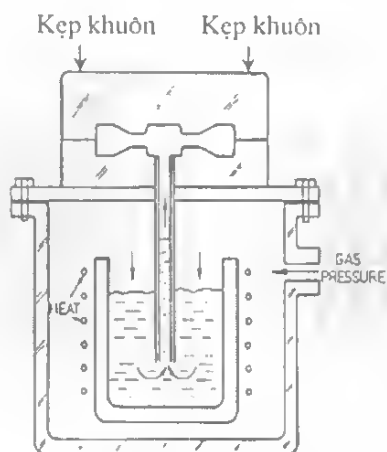
3.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐÚC ĐẶC BIỆT

Sản xuất đúc thử công dùng khuôn đất, khuôn cát, khuôn bán vĩnh cửu, khuôn kim loại. Sản xuất trên dây truyền làm khuôn không hòm dùng dây truyền Disamatic (khuôn đứng), hoặc dây truyền khuôn không hòm B&P (khuôn nằm ngang). Cũng có các máy làm khuôn và dây truyền làm khuôn có hòm và các thiết bị cơ khí hoá các công đoạn khác như trộn cát, phá dỡ khuôn, làm sạch vật đúc.

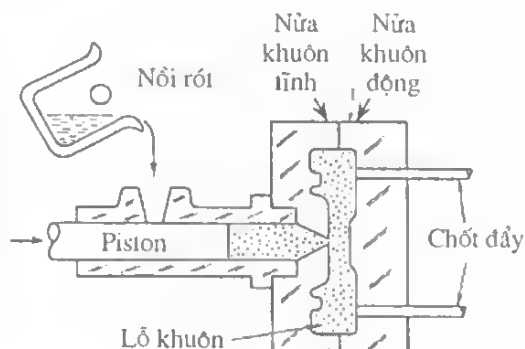
a. Đúc áp lực thấp (hình 3.17)

Kim loại được nấu chảy trong nồi và đặt trong thùng kín. Khuôn đúc thông với bể lỏng kim loại bằng một ống dẫn đặc biệt. Khi cấp khí nén vào trong thùng kín, áp suất khí

nén tác dụng lên bề mặt thoát kim loại lỏng, đẩy kim loại dâng lên và điền đầy khuôn đúc. Áp suất khí nén phải đủ lớn để thắng cột áp tĩnh của kim loại lỏng từ mặt thoát đến đỉnh khuôn và trở lực dòng chảy trong ống dẫn và trong khuôn. Thời gian thổi khí nén phải tính toán chính xác sao cho khi dừng thổi khí nén, toàn bộ kim loại lỏng trong ống rót phải chảy hết về bể lỏng. Sau khi lấy vật đúc ra khỏi khuôn, ống dẫn kim loại lỏng phải thông suốt cho chu kỳ đúc sau có thể tiến hành thuận lợi.



Hình 3.17. Đúc áp lực thấp.



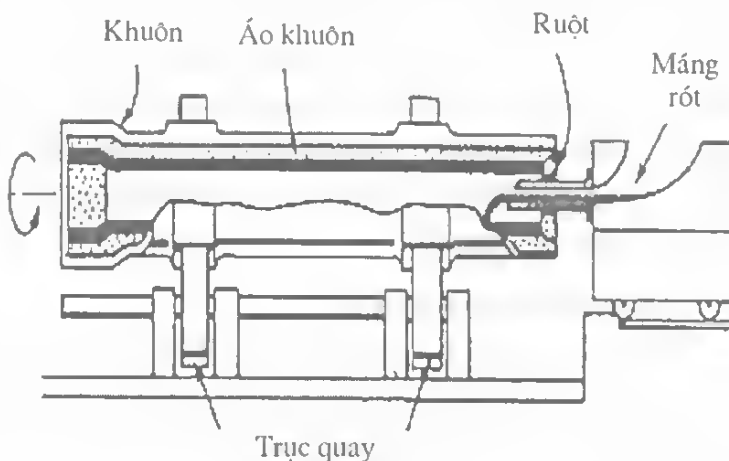
Hình 3.18. Đúc áp lực cao.

b. Đúc áp lực cao (hình 3.18)

Rót kim loại lỏng vào xilanh buồng ép. Piston đẩy kim loại vào khuôn với một tốc độ rất lớn. Duy trì áp lực này trong một thời gian thích hợp để kim loại đông đặc. Khi kết tinh dưới áp lực, tổ chức kim loại rất nhỏ mịn. Bằng phương pháp này, có thể đúc những vật đúc rất mỏng nhưng khả năng điền đầy rất tốt và rất rõ nét. Kỹ thuật đúc áp lực cao đang được triển khai rất rộng rãi trong công nghiệp ô tô, xe máy. Những vấn đề cơ bản của công nghệ này là nhiệt độ rót khuôn, áp lực ép, cấu tạo khuôn, thời gian ép...

c. Đúc ly tâm (hình 3.19)

Khuôn kim loại có thể có hoặc không có lớp áo

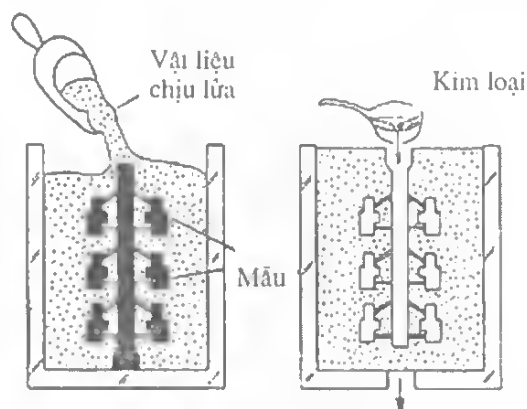


Hình 3.19. Đúc ly tâm ống gang.

khuôn, quay với một tốc độ xác định. Rót kim loại lỏng vào khuôn đang quay, dưới tác dụng của lực ly tâm, kim loại lỏng văng ra thành khuôn và kết tinh tại đó dưới một lực ly tâm. Mặt khác, do tốc độ chuyển động khác nhau mà lớp kim loại chưa kết tinh sẽ trượt trên bề mặt kim loại đã kết tinh, làm gãy vụn các tinh thể nhánh cây đã hình thành, số tâm mầm hình thành nhiều hơn nên tổ chức kim loại sẽ chặt hơn.

d. Đúc mẫu chảy (hình 3.20)

Trước hết chế tạo mẫu bằng parafin. Sau đó bọc xung quanh mẫu này bằng một lớp vỏ khuôn bằng vật liệu chịu lửa. Tiếp theo, có thể nung, phun luồng hơi nóng hoặc nhúng khuôn này trong nước sôi, parafin sẽ chảy ra ngoài để lại hốc khuôn có hình dạng giống hệt như chi tiết cần đúc. Nung khuôn đến nhiệt độ cao rồi rót kim loại lỏng vào khuôn, sẽ thu được vật đúc.



Hình 3.20. Đúc mẫu chảy.

Công nghệ này thường áp dụng để đúc những vật đúc chính xác. Vật đúc kích thước nhỏ sẽ được tạo thành từng chùm để nâng cao hiệu suất sử dụng kim loại lỏng.

e. Đúc mẫu cháy (hình 3.21)

Mẫu và hệ thống rót bằng polystyrol (PS) được bao phủ bởi khối hỗn hợp làm khuôn hoặc là khối cát rời. Nếu khuôn là khối cát rời phải có bộ phận tạo chân không trong khuôn để liên kết các hạt cát lại với nhau. Rót kim loại lỏng vào khuôn. Kim loại lỏng đi đến đâu, mẫu bị tiêu hủy đến đó và tạo thành khí thoát ra ngoài. Cuối cùng, kim loại lỏng thay thế hoàn toàn mẫu. Vật đúc được hình thành. Trong trường hợp này, khuôn phải có độ thông khí đủ lớn để toàn bộ khí sinh ra trong quá trình cháy của mẫu, thoát qua. Tốc độ rót phải hợp lý để kim loại lỏng điền đầy khuôn, đồng thời sản phẩm cháy phải thoát theo dòng chảy mà không ở lại trong vật đúc.

f. Đúc dập lỏng (hình 3.22)

Kim loại lỏng đã được định lượng và rót vào khuôn đã sấy. Khuôn trên cũng là chày ép, từ từ đóng lại và ép kim loại lỏng cho đến khi kim loại đông đặc hoàn toàn. Do kim loại được định lượng chính xác, khuôn di chuyển từ từ, lực ép cao nên vật đúc không có rỗ xốp, co ngót, tổ chức kim loại sẽ chặt và nhỏ mịn.

GIA CÔNG BIẾN DẠNG KIM LOẠI

4.1. KHÁI NIỆM VÀ PHÂN LOẠI

Gia công biến dạng kim loại thực chất là lợi dụng tính dẻo để làm thay đổi hình dạng của sản phẩm nhờ lực tác dụng thông qua dụng cụ và khuôn. Ngoại lực là yếu tố cơ bản trong gia công áp lực, nó góp phần tạo ra hình dáng của vật thể và qua đó mà vật thể có cơ tính cao hơn, làm giảm lượng tiêu hao nguyên liệu.

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng trong gia công áp lực. Nhiệt độ cao làm tăng tính dẻo của kim loại, làm cho vật liệu dễ biến dạng, trở lực biến dạng nhỏ, giảm công biến dạng.

So với đúc, gia công biến dạng tạo ra sản phẩm có độ bền cao hơn, chịu lực tốt hơn, độ chính xác, độ nhẵn bề mặt tốt hơn, tiết kiệm kim loại và năng suất lao động cao hơn nhưng lại cần thiết bị phức tạp và đắt tiền.

Các cách phân loại gia công biến dạng kim loại:

- Theo nhiệt độ: có hai loại, biến dạng nóng và biến dạng nguội. Biến dạng nóng là biến dạng mà nhiệt độ biến dạng cao hơn nhiệt độ chuyển biến. Biến dạng nguội là biến dạng mà nhiệt độ biến dạng thấp hơn nhiệt độ chuyển biến.

- Theo trình tự: biến dạng thô (gia công ban đầu để tạo phôi) và biến dạng tinh (gia công thứ cấp để tạo ra sản phẩm có hình dạng theo yêu cầu).

Thí dụ, đối với công nghệ cán kim loại, trước tiên phải cán thô rồi mới đến cán tinh, rèn thô từ thô ra phôi rồi mới rèn tinh ra sản phẩm. Ngày nay đã có phương pháp bao gồm cả hai nguyên công gia công thô và gia công tinh, thí dụ: ép chảy ngay ra sản phẩm.

- Biến dạng khối: là biến dạng đối với các chi tiết có tỉ lệ (bề mặt / thể tích) nhỏ; biến dạng này nhằm giảm chiều dày sản phẩm.

- Biến dạng tấm, lá: là biến dạng với sản phẩm có tỉ lệ (bề mặt / thể tích) lớn. Biến dạng kiểu này nhằm thay đổi hình dạng bằng khuôn dập. Nếu khi gia công mà hình dáng cũng như chiều dày chi tiết cũng đồng thời thay đổi, chi tiết chịu ứng suất phức tạp, dễ sinh nứt.

4.2. NHỮNG NGUYÊN LÝ BIẾN DẠNG KIM LOẠI

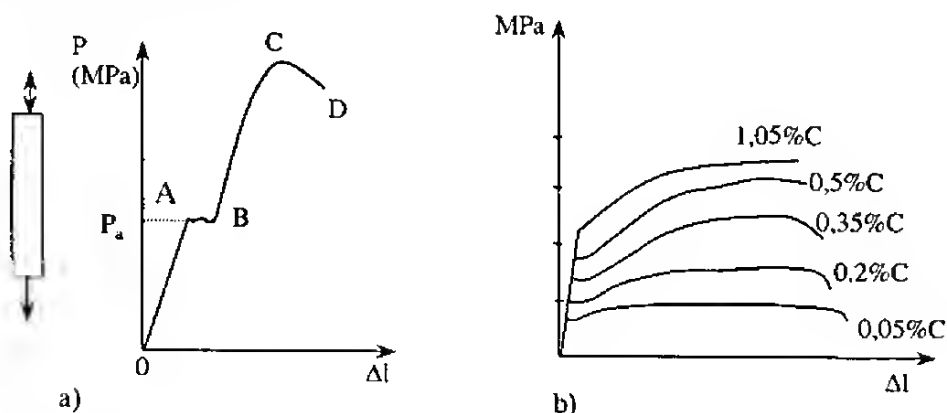
4.2.1. Đường ứng suất – biến dạng

Gia công áp lực kim loại là quá trình lợi dụng hiện tượng biến dạng dẻo để thay đổi

hình dạng của sản phẩm. Quá trình biến dạng luôn cần công, khoảng 5 ÷ 10 % công cần thiết dùng cho biến dạng đàn hồi, còn lại dùng để sinh nhiệt.

Khi kéo một đơn tinh thể, đường biểu diễn quan hệ giữa lực kéo P và mức độ biến dạng Δl gọi là đường cong ứng suất – biến dạng (hình 4.1 a).

- Khi tăng dần lực kéo, trên mẫu thử sẽ có ba giai đoạn biến dạng: Ban đầu là biến dạng đàn hồi. Đây là biến dạng mà sau khi khử tải trọng, vật có thể sẽ trở về trạng thái ban đầu. Tiếp theo là biến dạng dẻo: giai đoạn biến dạng mà sau khi khử tải trọng, vật không thể trở về trạng thái ban đầu mà có biến dạng dư vĩnh viễn và kèm theo biến cứng. Cuối cùng là biến dạng phá hủy.



Hình 4.1. Biểu đồ ứng suất biến dạng:

a- biểu đồ ứng suất- biến dạng của đơn tinh thể; b- ứng suất biến dạng của thép cacbon.

- Khi giá trị lực kéo P còn nhỏ, đoạn OA, hình 4.1a, thanh kim loại chỉ biến dạng đàn hồi, nghĩa là nếu khử tải thì thanh trở lại chiều dài như ban đầu. Khi lực tác dụng đạt giá trị P_a , kim loại biến dạng dẻo và chảy dài, nghĩa là, lực không tăng nhưng kim loại vẫn biến dạng. Nếu khử tải, thanh kim loại có chiều dài lớn hơn chiều dài ban đầu. Nó đã có biến dạng dư. Tăng lực kéo, thanh kim loại sẽ tiếp tục giãn dài, tiếp theo là co thắt và bị đứt (phá hủy).

- Ứng suất giới hạn đàn hồi (yield strength), độ bền kéo (tensile strength), độ cứng (hardness) và độ dẻo môi (creep) của một vật liệu có mối quan hệ mật thiết đến đường cong ứng suất biến dạng của vật liệu. Đối với các biến dạng nhỏ, định luật Hooke áp dụng cho ứng suất và biến dạng là tỉ lệ với nhau và đường biểu diễn mối quan hệ ứng suất - biến dạng là tuyến tính. Biến dạng trong phạm vi này là biến dạng đàn hồi:

$$\sigma = E \varepsilon_L$$

Trong đó: σ - ứng suất kéo, N/m^2 ; E - modun đàn hồi, N/m^2 ; ε_L - mức biến dạng;
 $\varepsilon = \Delta l / L_0$.

Khi có ứng suất kéo, vật liệu đồng thời chịu biến dạng dài ε_L và biến dạng co thắt $\varepsilon_d = \Delta d/d_0$ với d_0 là đường kính ban đầu của dây.

Hệ số Poisson được định nghĩa:
$$\nu = -\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_d}$$

Dấu trừ cho thấy khi vật liệu co ngang thì nó đồng thời phải giãn dài và ngược lại. Đối với hầu hết các vật liệu, ν là hằng số trong phạm vi đàn hồi và có giá trị từ $0,25 \div 0,35$. Trong các trường hợp cực điểm như bê tông giá trị Poisson là 0,1 và cao nhất là 0,5 đối với cao su. Giá trị 0,5 là giá trị cao nhất có thể có.

- Trái với các ứng suất thẳng góc tạo ra sự giãn dài cùng với co ngang kèm theo sự thay đổi thể tích, ứng suất trượt (thí dụ sự xoắn ở thân vật liệu) tạo ra sự thay đổi hình dạng nhưng không kèm theo sự thay đổi thể tích. Trong trường hợp này, định luật Hook được viết:

$$\tau = G\gamma$$

Trong đó: τ - ứng suất tiếp; γ - biến dạng trượt không thứ nguyên; G - modun đàn hồi trượt. Giữa modun đàn hồi E và modun đàn hồi trượt G có mối quan hệ như sau:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

- Nếu tác dụng ứng suất biến dạng lặp đi lặp lại nhiều lần sẽ xuất hiện hiện tượng hoá bền. Sau lần biến dạng dẻo thứ nhất, khử bỏ lực tác dụng, vật không trở lại trạng thái ban đầu, tức là giới hạn đàn hồi của vật đã tăng lên. Lần đặt tải sau, lực tác dụng phải lớn hơn lần trước, chi tiết khó biến dạng dẻo hơn. Đó chính là hiện tượng hoá bền hay còn gọi là biến cứng.

4.2.2. Cơ chế biến dạng

Kéo một sợi dây cao su hay một khối thủy tinh rắn, khi nhả tải, vật trở lại trạng thái cũ, đây là vật đàn hồi. Kéo một tập hợp các tấm kính áp sát mặt theo phương song song với mặt phẳng của tấm kính sẽ có hiện tượng trượt so le các tấm kính và khi nhả tải các tấm kính không trở lại vị trí ban đầu, đây là hình ảnh của biến dạng dẻo.

Xét một đơn tinh thể, khi tác dụng một lực kéo, biến dạng sẽ xảy ra theo cơ chế trượt dọc theo những mặt trượt (là mặt có mật độ nguyên tử lớn). Kim loại có hệ số trượt cao thì tính dẻo của kim loại sẽ lớn và càng dễ biến dạng. Kim loại mạng lập phương diện tâm có hệ số sắp xếp là 12 nên có độ dẻo cao hơn mạng lục giác hệ số sắp xếp là ba. Khi tác dụng lực, lệch cũng đi chuyển và triệt tiêu nhau nên ứng suất biến dạng thực tế thấp hơn lý thuyết.

Ở đa tinh thể, biến dạng làm cho lệch đi chuyển và được nhân lên hàng triệu lệch nhưng bản thân các lệch lại tương tác lẫn nhau. Hiện tượng tăng số lượng và mức độ lệch làm cho kim loại bị biến cứng. Khi mật độ lệch tăng quá giới hạn cho phép sẽ dẫn tới hiện

tượng biến dạng quá, gây nứt. Ví dụ, vỏ ôtô có hình dáng phức tạp khi dập rất dễ sinh nứt. Kim loại đa tinh thể khi chưa biến dạng có tính đẳng hướng giả. Nhưng mặt trượt trong các hạt khác hướng nhau đồng thời có sự quay mặt trượt và phương trượt, nên sau khi biến dạng dẻo, biến dạng dư cũng không đều. Trượt sẽ dừng lại ở vùng biên giới hạt, muốn trượt tiếp phải tăng lực tác dụng làm biên giới hạt bị phá vỡ, tạo nhiều hạt nhỏ, độ bền sẽ tăng lên.

Tôm lại, sau biến dạng dẻo trong chi tiết thường tồn tại ứng suất dư. Sự xuất hiện của ứng suất dư do các nguyên nhân chính như: nguyên tử dịch chuyển, mạng bị xô lệch nhiều, tại những vùng đó có năng lượng lớn sẽ cản trở chuyển động của lệch và làm giảm tính dẻo của kim loại, làm tăng độ bền, tăng giới hạn chảy, tăng giới hạn đàn hồi, còn độ dẻo δ và độ co thắt ψ lại giảm, khả năng cắt gọt cũng kém. Muốn biến dạng dẻo tiếp, cần ủ để phục hồi lại tính dẻo.

4.2.3. Sự kết tinh lại của kim loại và hợp kim

Sau biến dạng dẻo, do bị biến cứng cho nên kim loại rất khó biến dạng tiếp theo. Nếu tiếp tục biến dạng, kim loại rất dễ bị đứt. Muốn biến dạng tiếp kim loại cần phải giảm độ cứng và phục hồi lại tính dẻo. Có thể phục hồi lại tính dẻo bằng các cách sau đây:

Nung phục hồi: Nung ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ kết tinh lại, khi đó các nguyên tử có khả năng khuếch tán cao hơn và có khả năng rất dễ dàng quay về vị trí cân bằng, khắc phục những sai lệch bộ phận trong mạng tinh thể. Các hiện tượng tiếp theo là:

- Lệch sẽ di chuyển, trên đường di chuyển lệch trái dấu gặp nhau và triệt tiêu lẫn nhau, làm giảm mật độ lệch.
- Mật độ lệch giảm đi làm cho ứng suất dư cũng giảm; độ bền, độ cứng giảm một phần, nhưng tính dẻo chưa được phục hồi hoàn toàn.
- Tổ chức tế vi chưa thay đổi vì chưa có quá trình tạo hạt mới.

Kết tinh lại: Nung chi tiết tới nhiệt độ kết tinh lại và giữ nhiệt trong một thời gian. Dưới tác dụng của nhiệt độ, trong kim loại sẽ xảy ra các hiện tượng sau đây:

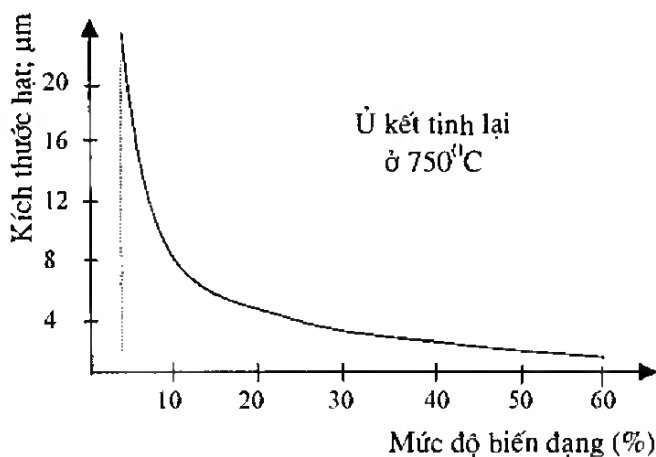
- Sinh mầm và phát triển mầm tương tự như khi kết tinh nhưng ở đây là kết tinh ở trạng thái rắn. Chỉ có những mầm có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn và có hướng phát triển thuận lợi mới có khả năng phát triển thành hạt kim loại.
- Mầm tạo thành ở vùng tập trung mức độ sai lệch mạng lớn như vùng tinh giới, vùng mặt trượt, lớp bề mặt.
- Biến dạng mức độ lớn sẽ tạo nhiều tâm mầm kết tinh.
- Phương mạng của mầm có quan hệ nhất định với phương mạng của vùng tinh thể, nơi nó được sinh ra.
- Nhiệt độ kết tinh lại theo nhiệt độ tuyệt đối (Kenvin) tính theo:

- $T_{\text{KTL}} = 0,5$ nhiệt độ nóng chảy với hợp kim là dung dịch rắn;
 $= 0,7 + 0,8$ nhiệt độ nóng chảy với hợp kim có kim loại khó chảy;
 $= 0,4$ nhiệt độ nóng chảy, với kim loại nguyên chất kỹ thuật;
 $= 0,2$ nhiệt độ nóng chảy, với kim loại nguyên chất tuyệt đối.

Kết tinh lại lần một: Kết tinh xảy ra ở những vùng có năng lượng thoả mãn các điều kiện nói trên. Trong kim loại xuất hiện các tâm mầm của những hạt mới không chứa những sai lệch mạng do biến dạng dẻo đã gây ra. Những tâm mầm này lớn lên và cho ta tổ chức mới với trạng thái năng lượng thấp nhất gồm những hạt đều trục không chứa sai lệch mạng.

Kết tinh lại lần hai: Đây là quá trình hạt mới lớn lên có chọn lọc, hạt nhỏ hoà tan vào hạt lớn làm cho năng lượng của hệ giảm (cơ chế hạt lớn nuốt hạt bé). Tùy theo chế độ nung mà độ hạt của kim loại sẽ to hay nhỏ: nhiệt độ càng cao hơn nhiệt độ kết tinh lại, thời gian giữ nhiệt càng lâu thì hạt càng dễ lớn. Bởi vậy, kết thúc gia công áp lực không nên dừng lâu ở nhiệt độ kết tinh lại lần hai vì sẽ làm cho hạt kim loại trở nên thô to, giảm cơ tính của chi tiết.

Những nghiên cứu về ảnh hưởng của mức độ biến dạng đến độ hạt của kim loại (hình 4.2) cho thấy, lượng biến dạng quá bé, khoảng $(1 + 2)\%$, sau kết tinh lại tổ chức hầu như không có thay đổi kích thước của hạt kết tinh. Lượng biến dạng trong khoảng tới hạn $(2 + 8)\%$ thì quá trình nuốt hạt xảy ra rất mạnh làm hạt mới rất to. Trong thực tế, không nên biến dạng kim loại với mức độ nhỏ rồi đem nung kết tinh lại. Nên tiến hành gia công biến dạng khoảng $15 + 20\%$ thì sau khi kết tinh lại kim loại sẽ có độ hạt nhỏ, cơ tính tốt hơn.



Hình 4.2. Mức độ biến dạng và kích thước hạt.

4.2.4. Các tính chất kim loại liên quan tới biến dạng dẻo

a. Tính dẻo

Khi chịu lực tác dụng, vật liệu giòn sẽ phá hủy không có biến dạng, còn vật liệu dẻo sẽ có biến dạng dẻo trước lúc phá hủy. Tính dẻo rất quan trọng đối với kim loại vì nhờ có tính dẻo mà kim loại có thể tạo thành các hình dạng khác nhau. Khi biến dạng dẻo, kim loại sẽ hấp thụ các va đập nhiệt để tăng năng lượng biến dạng. Khi bị kéo, kim loại sẽ tăng chiều dài nhưng giảm thiết diện (co thắt) và sẽ bị đứt tại chỗ bị co thắt.

Độ dẻo và độ thắt tính theo công thức:

Độ dẻo: $\delta = \frac{L_f - L_0}{L_0} \cdot 100\%$, giá trị δ với kim loại thường là (10 ÷ 60)%.

Độ thắt $\psi = \frac{A_f - A_0}{A_0} \cdot 100\%$, giá trị ψ với kim loại thường từ (20 ÷ 90)%.

Trong đó: L_f , A_f - độ dài và tiết diện mẫu thử sau khi kéo; L_0 , A_0 - độ dài và tiết diện mẫu thử trước khi kéo.

Tính dẻo của vật liệu phụ thuộc vào những yếu tố sau đây:

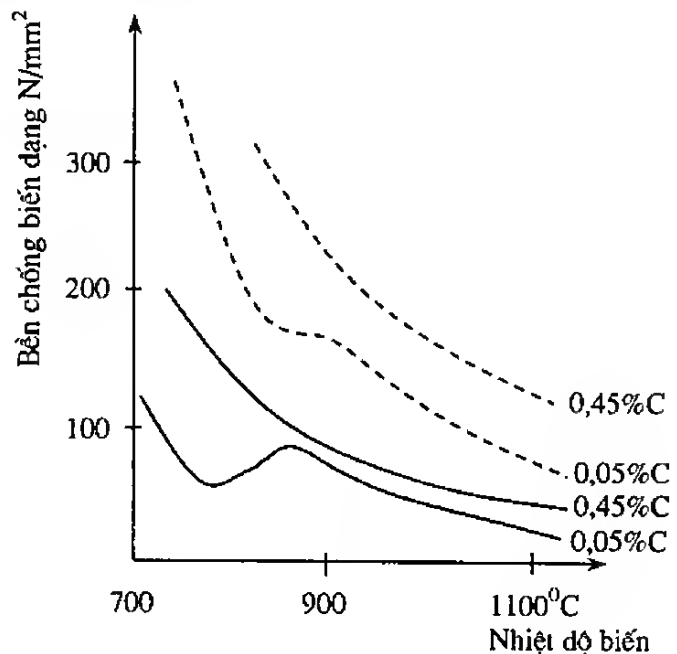
- Thành phần hợp kim: thí dụ, với gang và thép, nếu thành phần các nguyên tố hợp kim càng cao, tính dẻo càng giảm. Nguyên nhân chủ yếu của hiện tượng giảm tính dẻo này chính là do các nguyên tố hợp kim cùng với các nguyên tố nền tạo thành những pha mới, làm cho ô mạng tinh thể bị sai lệch đi rất nhiều đồng thời làm cản trở sự dịch chuyển của lệch trong quá trình biến dạng.

- Tốc độ biến dạng: tốc độ biến dạng càng cao, tính dẻo càng tốt.

- Kích thước và hình dạng tạp chất trong kim loại: càng nhiều tạp chất và kích thước hạt tạp chất càng lớn thì tính dẻo càng kém. Trong luyện kim, thường phải dùng các phương pháp biến tính để làm nhỏ mịn và cầu hoá các hạt tạp chất có trong kim loại để khắc phục hiện tượng giảm tính dẻo kim loại khi gia công biến dạng.

Hình 4.3. Ảnh hưởng của tạp chất và cách biến dạng đến tính dẻo kim loại:

————— ép tĩnh 5%/s;
 - - - - - rèn búa động
 (chọn ép 30%/s).



- Nhiệt độ kim loại: ở nhiệt độ cao, các nguyên tử dễ dàng dịch chuyển ra khỏi vị trí cân bằng của mình, đồng thời các mặt tinh thể cũng dễ dàng trượt lên nhau, làm cho tính dẻo của kim loại càng tốt.

- Môi trường và cách biến dạng (hình 4.3): Cách biến dạng khác nhau sẽ làm cho vật liệu có tính dẻo khác nhau. Phương pháp rèn búa động với mức độ biến dạng khoảng 30% nhưng lại có xung lực, sẽ làm cho vật liệu có độ bền chống biến dạng khá cao nghĩa là kim loại khó biến dạng, kém dẻo. Việc tăng hàm lượng cacbon cũng có tác dụng tương tự.

b. Kim loại siêu dẻo

Siêu dẻo là hiện tượng biến dạng dẻo với mức độ rất lớn, khoảng từ $(400 + 2000)\%$ thậm chí 8000%, cao hơn cả độ dẻo của polyme và thủy tinh nóng. Về mặt tổ chức, vật liệu siêu dẻo thường là hợp kim hai pha cùng tích hoặc cùng tinh có kích thước hạt rất nhỏ. Sự tồn tại của tổ chức hai pha mục đích để không làm thay đổi kích thước hạt nhỏ trong khi biến dạng ở nhiệt độ cao. Ý nghĩa của hiện tượng siêu dẻo là có thể tạo phôi trong công nghiệp với những thiết bị đơn giản, công suất bé, chi tiết có bề mặt lớn, thành mỏng và sâu. Đặc biệt một số chi tiết có thể chế tạo bằng phương pháp thổi áp lực. Dưới đây là một số hợp kim siêu dẻo điển hình.

Bảng 4.1. Hệ số giãn dài của một số hợp kim

Hợp kim	δ max, %	Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	Hợp kim	δ max, %	Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$
Bi-43Sn	2000	20	Al-33Cu	1000	$450 + 530$
Mg-33Al	2100	$350 + 400$	Ni-Cr-Fe	1000	$810 + 980$
Zn-22Al	1500	250			

c. Về cấu trúc

Các nguyên tố Cu, Al, Ni, Pb có cấu trúc FCC (Face Cubic Centre): dẻo ở nhiệt độ thấp và vừa, tốc độ biến dạng thấp.

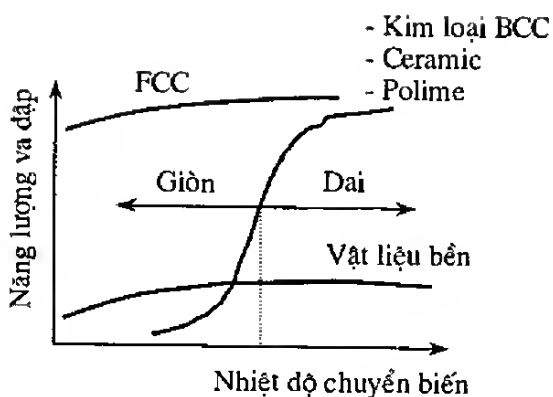
Kim loại Zn có cấu trúc lục giác xếp chặt: giòn nếu hạt to, nhiệt độ biến dạng cao, tốc độ biến dạng thấp.

Các nguyên tố Fe, Cr, W, Mo có cấu trúc BCC (Body Cubic Centre): giòn ở nhiệt độ thấp và tốc độ biến dạng cao. Một thí dụ về hiện tượng này là kết cấu thép tàu Flying Enterprise bị vỡ ở North Atlantic. Do làm việc ở thời tiết lạnh, thép có cấu trúc BBC rất giòn và dễ sinh nứt. Mặt khác, tàu chuyển động với tốc độ cao nên quá trình tạo và phát triển vết nứt xảy ra rất nhanh. Tàu bị vỡ và chìm.

d. Về nhiệt độ chuyển biến giòn

Trong phá huỷ dẻo, muốn xuất hiện vết nứt nhất thiết phải có biến dạng dẻo, nhưng trong phá huỷ giòn, vết nứt có thể phát triển mà không cần biến dạng dẻo mặc dù vẫn có biến dạng dẻo xảy ra. Ở một số kim loại và vật liệu có nhiệt độ gọi là nhiệt độ chuyển biến giòn (hình 4.4). Khi kim loại có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển biến giòn: kim loại ở trạng thái dẻo, nó hấp thụ năng lượng khi phá vỡ. Ở dưới nhiệt độ này: kim loại giòn (như

thủy tinh). Việc phá huỷ giòn thường xảy ra theo các mặt tinh thể đơn giản bên trong từng hạt tinh thể, gọi là mặt vỡ giòn. Liên kết tinh thể theo phương vuông góc với mặt vỡ giòn thì yếu hơn so với các phương khác. Phá huỷ giòn xảy ra theo hai giai đoạn: sinh vết nứt và phát triển vết nứt theo tiết diện ngang của mẫu. Giai đoạn sinh vết nứt nhất thiết phải có biến dạng dẻo, giai đoạn sau không cần biến dạng dẻo. Điều kiện thực tế cho phá huỷ giòn là biến dạng rất nhỏ, gần bằng biến dạng đàn hồi khi phá huỷ. Tốc độ phát triển vết nứt rất lớn nên phá huỷ giòn thường xảy ra bất thành linh. Bởi vậy, phá huỷ giòn rất nguy hiểm.



Hình 4.4. Chuyển biến giòn của kim loại.

e. Vết khía trên bề mặt chi tiết

Khi có vết khía ở bề mặt chi tiết sẽ làm cho tiết diện làm việc của chi tiết giảm đi, tạo ứng suất tập trung, do đó, kim loại giảm độ dẻo, giảm nhiệt độ chuyển biến giòn, giảm tốc độ biến dạng.

Trong thực tế, thép tuy có tính dẻo rất cao nhưng nếu trên bề mặt chi tiết có những vết khía dài cũng rất nguy hiểm vì dễ bị phá huỷ. Nếu vật đúc bị rỗ khi biến dạng cũng rất nguy hiểm vì biến dạng dẻo cũng không thể hàn liền được các vết của lỗ rỗ. Các lỗ rỗ sẽ để lại các vết khía trong tổ chức kim loại, làm cho chi tiết nhanh chóng bị phá huỷ. Các nhà thiết kế kết cấu thép cần có các ý kiến tham vấn của các nhà luyện kim khi dùng thép để chế tạo các tháp, bồn có kích thước lớn, điều kiện làm việc ở nhiệt độ thấp, tốc độ biến dạng lớn. Vấn đề quan trọng là khi hàn hoặc cán không được để tồn tại các vết khía trên chi tiết. Nếu có, khi gặp sự cố như nổ hoặc khi bị phá hỏng do môi trường có thể dẫn đến thảm họa rất khủng khiếp.

Người ta đặc biệt chú ý tới chỉ tiêu độ dai phá hủy (fracture toughness). Độ dai phá hủy là khả năng kim loại chống lại sự phát triển vết nứt tồn tại trong kết cấu như các kết cấu lớn, mối hàn... Khi nhiệt độ giảm, độ dai phá hủy thường giảm.

Như vậy, nhiệt độ là vấn đề quan trọng sống còn với người thợ rèn đã hàng thế kỷ nay. Có hai cách xử lý để nâng cao tính dẻo của kim loại đối với công nghệ rèn kim loại.

Rèn kết hợp với ủ

- Mục đích của rèn là tạo biến dạng, tạo biến cứng bằng cách đưa thêm lệch vào cấu trúc, tăng năng lượng đàn hồi dự trữ;
- Tuy nhiên cần dừng rèn đúng lúc để tránh nứt;
- Sau khi rèn, tiếp tục nung chi tiết ở nhiệt độ cao trong một thời gian nhất định (hay

còn gọi là ủ). Mục đích của nguyên công ủ là cung cấp thêm năng lượng cho lệch dễ dàng chuyển động, hoặc các lệch triệt tiêu nhau, làm xuất hiện các hạt mới có chứa lệch ở mức tương đương với kim loại chưa biến dạng. Sau ủ, kim loại sẽ có độ dẻo cao hơn;

- Các thao tác trên được lặp đi lặp lại nhiều lần nếu cần rèn với mức độ biến dạng lớn.

Rèn nóng

• Đây là công nghệ rèn ở nhiệt độ cao. Điều này có ưu điểm là, ở nhiệt độ cao kim loại có độ bền thấp, độ dẻo cao, dễ biến dạng, có thể dùng thiết bị công suất thấp. Trong quá trình rèn nóng sẽ đồng thời có hai quá trình là biến cứng và ủ;

- Công đoạn làm tinh phải tiến hành ở nhiệt độ thấp để vật liệu có độ bền và độ cứng;
- Hoặc tiến hành biến dạng nguội thêm (gõ, đập, phun bi...).

Khi chủ động lợi dụng biến dạng dẻo để biến hình kim loại (theo ý muốn), cần phải xét đến tính dẻo. Khi không muốn biến hình mà kim loại vẫn biến dạng (không mong muốn) đó là trường hợp phải xét đến tính dẻo, tính môi.

f. Tính dẻo

Dẻo là quá trình biến dạng dẻo của vật liệu xảy ra chậm và liên tục dưới tác dụng của tải trọng cố định trong khoảng thời gian dài. Ở nhiệt độ cao, biến dạng dẻo bao giờ cũng xảy ra trước so với bất kỳ dạng phá huỷ nào, nên tìm hiểu bản chất của dẻo lại là nội dung chính của lý thuyết bền nóng.

Trong các loại dẻo thì dẻo không ổn định là khá nguy hiểm. Biến dạng dẻo do dẻo không ổn định gây nên, xảy ra ngay cả khi ứng suất bên ngoài nhỏ hơn giới hạn chảy của vật liệu. Chỉ tiết khi chịu tải ở nhiệt độ cao đều bị biến dạng, nếu chịu kéo sẽ dài ra, nếu chịu nén sẽ co lại, hai quá trình trên đều làm sai lệch kích thước của chi tiết. Ví dụ bánh xe công tác ở tuabin khí trong máy bay chịu lực ly tâm ở nhiệt độ cao đến một lúc nào đó sẽ làm cánh chạm vỏ tuabin.

Nhiệt độ kim loại càng gần nhiệt độ chảy sẽ làm cho kim loại có khả năng biến dạng dễ dàng (chảy nhớt).

Hợp kim Al bắt đầu dẻo từ 200⁰C. Hợp kim chịu nóng bắt đầu dẻo từ 1500⁰C. Hợp kim chịu nóng trên cơ sở chì bắt đầu dẻo từ nhiệt độ thường.

g. Tính môi

Kim loại chịu tải đối đầu có chu kỳ thì sau một thời gian làm việc nào đó sẽ bị mệt mỏi và dẫn tới bị phá huỷ do biến dạng giòn, đó là hiện tượng nứt mỏi. Ví dụ bánh xe, trục quay bị rung động, cánh máy bay mỏng “vẫy” trong các chuyến bay...

Mỏi chu kỳ thấp do có biến dạng dẻo hai chiều, ví dụ việc bẻ gãy chi tiết sau cửa đỡ dang. Mỏi nhiệt cũng tương tự: do ba động nhiệt, làm cho chi tiết co giãn nối tiếp nhau, chi tiết sẽ bị biến hình, sinh nứt mỏi. Trong kỹ thuật dùng khái niệm giới hạn chịu đựng tức là

ứng suất mà dưới mức đó chỉ tiết làm việc an toàn lâu dài. Tăng ứng suất tác dụng làm tuổi thọ chỉ tiết giảm nhanh do nứt mới xuất hiện ở bề mặt.

4.2.5. Biến dạng nóng & biến dạng nguội

Biến dạng nóng: là quá trình biến dạng tiến hành ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ kết tinh lại. Trong quá trình biến dạng nóng xảy ra đồng thời cả quá trình biến cứng và biến mềm. Tốc độ biến dạng càng lớn thì biến cứng càng cao. Khi biến dạng giữ trên kết thúc quá trình ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ kết tinh lại. Thường kết thúc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ lý thuyết.

Bảng 4.2. Nhiệt độ kết tinh lại của một số kim loại

	T_{KTL}^0 lý thuyết	T_{KTL}^0 thực tế	T^0 rèn
Thép	450 ⁰ C	600 ÷ 700 ⁰ C	1300 ÷ 800 ⁰ C
Đồng	270	450 ÷ 500	800 ÷ 600
Đồng thau	250	400 ÷ 500	750 ÷ 600
Nhôm	20	250 ÷ 300	450 ÷ 350

Ưu điểm của biến dạng nóng: Ngay sau khi nung, tính dẻo của vật liệu phục hồi ngay, một lần nung có thể biến dạng 1000%. Do vật có năng lượng lớn và tính dẻo cao nên chỉ cần lực gia công rất nhỏ cũng đã làm cho vật biến dạng. Trong quá trình biến dạng các vết nứt, lỗ rỗng nhỏ có thể được hàn lại theo nguyên lý hàn rèn, việc này sẽ làm tăng cơ tính của chi tiết.

Nhược điểm: - Tổn năng lượng nung;

- Kim loại co khi nhiệt độ giảm do vậy kích thước không chính xác.

Biến dạng nguội: là biến dạng dưới nhiệt độ kết tinh lại, chỉ có biến cứng làm tăng độ bền, giảm độ dẻo. Muốn biến dạng lượng lớn phải có ủ kết tinh lại trung gian.

Sau biến dạng nguội, tổ chức kim loại sẽ có dạng thớ, tính dị hướng; thường dùng cho uốn dập tấm mỏng, kéo dãn, kéo ống.

4.2.6. Ngoại lực và nội lực

Ngoại lực: Ngoại lực là những lực tác động từ bên ngoài để tạo ra biến dạng khi gia công. Ngoại lực bao gồm lực chính của đầu búa, đầu ép và phản lực sinh ra ở phần cố định của thiết bị, ngược chiều với lực chính, thẳng góc với mặt tựa.

Nội lực: Lực tạo ra nội ứng suất (ứng suất dư) tồn tại sau gia công đúc, rèn, nhiệt luyện. Có 3 loại ứng suất dư:

Ứng suất dư loại một (hay còn gọi là ứng suất thô đại)

- Cân bằng trên toàn thể tích của vật thể biến dạng;

- Cả hai loại ứng suất: ứng suất kéo (+) và ứng suất nén (-) đều có thể gây nứt nếu độ

lớn của chúng vượt quá giới hạn bền của vật liệu tham gia biến dạng:

- Nội ứng suất gây biến dạng không đều lúc gia công hoặc sau khi gia công, sau đó sẽ có sự phân bố lại ứng suất và gây nên sự cong vênh hoặc biến dạng chi tiết.

Ứng suất dư loại hai

- Cân bằng trong một hạt kim loại hay còn gọi là còn gọi ứng suất dư tế vi, không có dấu;
- Không gây biến dạng lớn nhưng khi ứng suất tập trung nhiều sẽ tạo biến dạng cục bộ.

Ứng suất loại ba

- Cân bằng trong ô mạng do xô lệch mạng;
- Không ảnh hưởng gì tới biến dạng kim loại.

Đi sâu về ứng suất dư khi biến dạng

Khảo sát sự xuất hiện ứng suất dư ở một dầm bị uốn dưới tác dụng của ngoại lực. Phụ thuộc vào độ lớn tác dụng của ngoại lực có thể tạm thời chia quá trình thành ba giai đoạn:

a. Uốn đàn hồi: lực tác dụng P chưa đủ lớn để gây biến dạng dẻo trên chi tiết. Trong quá trình tác dụng, lớp kim loại phía trên chịu ứng suất kéo, phía dưới chịu ứng suất nén. Bỏ lực tác dụng, thanh lại trở về trạng thái ban đầu.

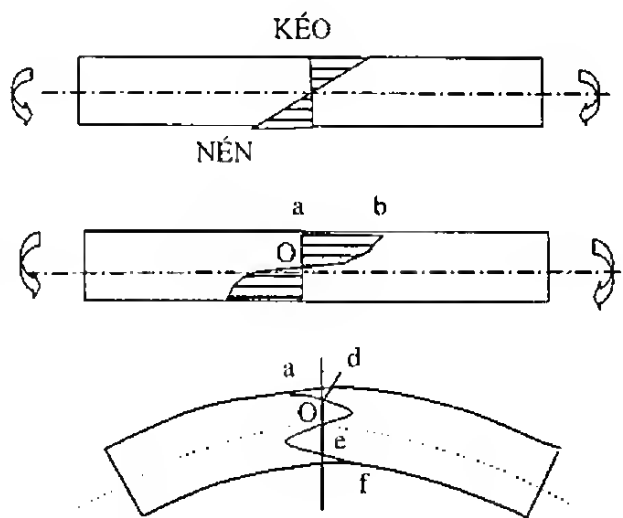
b. Tăng mômen uốn tới mức mặt ngoài phía trên biến dạng dẻo, đường phân bố ứng suất mới là Oab . Bỏ tải đi coi như tương đương đặt vào một mômen bằng và nghịch dấu với b .

c. Biến dạng đàn hồi hồi phục. Có đường phân bố ứng suất mới:

- Ứng suất dư nén ở lớp ad và Oe
- Ứng suất dư kéo ở lớp dO và ef .

Khi khử bỏ ngoại lực, ứng suất dư trong dầm sẽ ở trạng thái cân bằng. Khi chi tiết đã ở trạng thái cân bằng ứng suất, nếu thay đổi dạng hình học của dầm sẽ làm phân bố lại ứng suất dư. Ví dụ bào lớp ngoài, khoan lỗ... sẽ làm phá vỡ trạng thái cân bằng đó và dầm cong đi để lập lại trạng thái cân bằng ứng suất mới.

Trong kỹ thuật không nên tạo ứng suất dư + (kéo) ở bề mặt vì ứng suất kéo làm cho chi tiết rất dễ dàng bị nứt vỡ. Tuổi thọ chống mỏi của chi tiết cũng bị giảm và dẫn tới nứt do



Hình 4.5. Ba giai đoạn xuất hiện ứng suất.

ăn mòn ứng suất. Nên tạo ứng suất dư nén (-) trên bề mặt chi tiết. Tạo ứng suất dư nén bằng cách bắn bi, phun bi, lăn ren, lăn răng.

Giảm ứng suất dư bằng cách:

- Ủ khử ứng suất.
- Biến dạng tiếp (tạo ứng suất đàn hồi nghịch) cho tới khi có biến dạng dẻo.
- Hồi phục theo thời gian.
- Cân tạo lượng dư bù cho biến đổi kích thước khi ứng suất dư giảm.

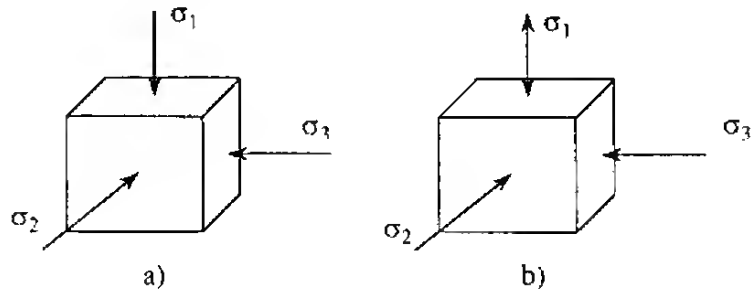
4.2.7. Những định luật cân quan tâm khi gia công kim loại bằng áp lực

- Trạng thái ứng suất và tính dẻo

Ứng suất nén càng lớn, ứng suất kéo càng nhỏ thì vật liệu càng dẻo. Trong các phương pháp rèn, cán, ép, dập thể tích trạng thái ứng suất nén σ_1 , hình 4.6, đều do dụng cụ tác động lên kim loại và có giá trị lớn nhất, các ứng suất σ_2 và σ_3 do lực ma sát lên thành khuôn tạo nên.

Hình 4.6. Trạng thái ứng suất biến dạng:

- a- khi nén;
b- khi kéo.



Khi biến dạng dẻo cần chú ý mấy vấn đề sau đây:

- Đồng thời với biến dạng dẻo luôn luôn có sự tồn tại của biến dạng đàn hồi. Bởi vậy, khi thiết kế khuôn cần chú ý lượng biến dạng đàn hồi sau khi khử tác dụng lực lên kim loại. Tức là lượng biến dạng đàn hồi sẽ làm cho kích thước chi tiết lớn hơn so với thiết kế, bởi vậy khuôn cần phải có lượng dư để bù lại phần biến dạng này.

- Sau biến dạng dẻo bao giờ cũng tồn tại ứng suất dư do biến dạng không đều, do phân bố nhiệt độ không đều, do thành phần tổ chức kim loại không đều. Sau một thời gian dài ngắn khác nhau phụ thuộc vào mức độ biến dạng sẽ có sự phân bố lại ứng suất làm vật tự biến dạng (cong vênh).

- Định luật thể tích không đổi: thể tích sau khi biến dạng bằng thể tích trước khi biến dạng.

- Định luật trở lực bé nhất: khi biến dạng, chất điểm trong vật thể di chuyển theo hướng nào có trở lực bé nhất, theo hướng pháp tuyến ngắn nhất so với đường bao.

- Năng lượng do lực tác dụng lên kim loại chia làm 3 phần: biến dạng dẻo sinh toả nhiệt 70 + 90%, biến dạng đàn hồi 10%, còn lại tạo ứng suất dư. Biến dạng dẻo làm vật thể

nóng lên (hiệu ứng nhiệt). Điều này giải thích tại sao chỉ qua một lần nung mà có thể kéo thỏi kim loại thành dây từ một phôi có kích thước khá lớn.

- Biến dạng nhanh, tốc độ biến dạng lớn sẽ có tác dụng nung nóng vật (nhiệt độ lúc biến dạng lớn hơn nhiệt độ ban đầu). Còn biến dạng nhỏ, tốc độ biến dạng chậm thì nhiệt chỉ truyền vào dụng cụ.

4.2.8. Nung nóng kim loại để biến dạng

Khi nung nóng kim loại, độ bền giảm đi rất nhiều, độ dẻo lại tăng lên như bảng 4.3.

Bảng 4.3. Độ dẻo phụ thuộc nhiệt độ của một số vật liệu

	Nhiệt độ: °C	Thép 0,15% C	Thép 0,45% C	Thép 20Cr	Thép 60Si ₂
σ_b , MPa	20 ⁰	44	60	58	102
σ_b , MPa	1000 ⁰	2,8	5,1	5,8	3,4
δ , %	20 ⁰	33	23	26	17
δ , %	1000 ⁰	51	63	70	87

Đối với thép khi biến dạng thường nung nóng tới vùng ôstênit dẻo. Nung cao nữa, do hiệu ứng nhiệt khi biến dạng, sẽ làm cho thép rơi vào vùng quá nung, có ôstênit hạt lớn, tính dẻo sẽ thấp có thể gây nứt.

Các hiện tượng xảy ra khi nung

- Oxy hoá: kim loại tiếp xúc với không khí nên dễ bị oxy hoá tạo thành lớp vảy oxit trên bề mặt, làm tổn hao vật liệu, giảm chất lượng sản phẩm. Oxy hoá xảy ra rất mạnh ở nhiệt độ cao. Nung bằng than củi do tạo ra CO sẽ giảm oxy hoá; cần thêm lượng dư ở vật nung để bù cho mất mát vì oxy hoá.

- Thoát cacbon: là hiện tượng hàm lượng cacbon trên bề mặt chi tiết bị giảm đi do C tác dụng với môi trường nung, thí dụ Fe_3C tác dụng với O_2 và CO_2 tạo thành CO, do đó độ cứng, độ bền ở lớp bề mặt giảm xuống.

- Nứt: do kết cấu chi tiết không hợp lý hoặc tính chất truyền dẫn nhiệt của vật liệu, thí dụ, thép C cao, thép hợp kim cao do có tốc độ truyền nhiệt kém nên rất dễ gây nứt khi nung.

- Quá nhiệt: khi nung đến nhiệt độ cao, khoảng ($t_{cháy}^0 = 1500^0C$), hạt kim loại rất thô to, tính bền, độ dẻo giảm đi nhiều, dễ bị nứt vỡ khi gia công biến dạng.

- Quá cháy: nung sát nhiệt độ cháy, biên giới hạt bị ôxi hoá mãnh liệt, làm mất tính liên tục của nền, kim loại không còn độ bền, độ dẻo. Không thể khắc phục được mà phải nấu lại kim loại.

Chọn chế độ nung

+ Nhiệt độ nung: nung ở khoảng nhiệt độ hợp lý sẽ cho năng suất cao, chất lượng đảm

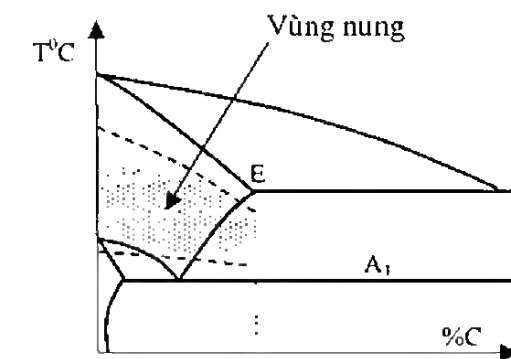
bảo, tính dẻo cao nhất. Cần phải xác định khoảng nhiệt độ gia công kim loại cho thích hợp.

Nhiệt độ bắt đầu biến dạng lấy thấp hơn nhiệt độ chảy khoảng 200°C ;

Nhiệt độ kết thúc biến dạng lấy trên đường A_1 khoảng $25 + 50^{\circ}\text{C}$.

+ Thời gian nung: phải đảm bảo nhiệt độ đồng đều trên toàn tiết diện vật nung.

$$\tau = \alpha \beta K D$$



Hình 4.7. Chế độ nung thép khi gia công biến dạng.

Trong đó: α - hệ số xếp khi nung; là 1 khi xếp thoáng; 2, 2 khi xếp sát chặt; β - hệ số dài tùy thuộc vào tỉ số L/D ; $K = 10$ với thép $< 0,4\% \text{ C}$; 12,5 với thép $> 0,4\% \text{ C}$; 20 với thép hợp kim cao; D - đường kính vật nung, m.

+ Lò nung: bể rèn; lò phản xạ đốt bằng than, dầu; lò điện trở, lò cảm ứng.

4.3. CÁN KIM LOẠI

4.3.1. Sản phẩm và dây truyền cán

Từ thời đúc liên tục, người ta cán thành dạng tấm (slab), dạng thanh nhỏ (billet) hoặc dạng khối lớn (bloom). Từ ba dạng bán thành phẩm này sẽ thực hiện các nguyên công cán kéo chuyên dạng khác nhau để tạo ra các sản phẩm đặc trưng.

Phôi tấm: cán tiếp thành sản phẩm dạng dải, băng, lá với chiều dày $(0,2 + 2) \text{ mm}$; dài 60 m. Hoặc đem cuốn ống và hàn để sản xuất ống hàn chiều dày có thể đến 14 mm, đường kính 750 mm.

Từ phôi dạng thanh nhỏ: cán tiếp thành tấm dày $4 + 60 \text{ mm}$, rộng $0,6 + 5,0 \text{ m}$, dài $4 + 12 \text{ m}$, hoặc cán nóng thành dạng thanh.

Từ phôi khối lớn: có thể đem kéo dây, cán ống tròn đặc, cán ống không hàn chiều dày $0,5 + 40 \text{ mm}$; đường kính $5 + 400 \text{ mm}$. Cũng có thể đem cán thành thép hình hoặc thép ray...

4.3.2. Sơ đồ nguyên lý

Xét quá trình cán đang làm việc, hình 4.8, lực kéo T và trục cán tác dụng lên vật cán áp lực N . Giữa trục cán và vật cán sẽ xuất hiện một lực ma sát F . Theo định luật ma sát: $F = fN$ với f là hệ số ma sát giữa trục cán và vật cán. Lực kéo T của trục cán ít nhất phải có độ lớn bằng lực F . Chiều N và F lên trục ngang sẽ có 2 thành phần P_1 và P_2 . Như vậy, để cho

quá trình ăn tiếp tục xảy ra thì lực P_2 phải lớn hơn P_1 , hay là:

$$T \cos \alpha > N \sin \alpha$$

$$N f \cos \alpha > N \sin \alpha$$

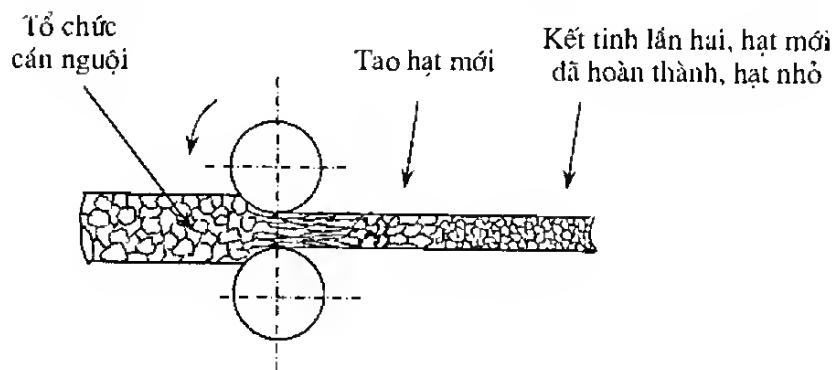
$f > \tan \alpha$, góc α được gọi là góc ăn hay góc cán.

- Nếu gọi $f = \tan \beta$ với β là góc ma sát, hiển nhiên góc cán α phải nhỏ hơn góc ma sát β . Nhưng khi phôi đã vào thì β chỉ cần lớn hơn $\alpha/2$ cũng đủ để quá trình tiếp tục.

- Có thể tăng ma sát bằng cách khoét rãnh, hàn vết trên trục cán thô, giảm nhiệt độ dầu phôi, bôi chất tăng ma sát. Tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình cán ban đầu bằng cách làm nhỏ đầu phôi cán, tăng tốc độ lao phôi, tăng khe hở trục cán lúc đầu.

- Đánh giá mức độ cán bằng độ giảm chiều dày, lượng ép tuyệt đối $\Delta h = h_0 - h_1$; hệ số kéo dài $\mu = L_1 / L_0 = 1 + \epsilon$.

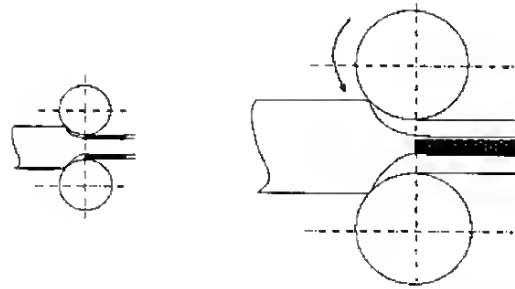
- Tổ chức đặc trưng của chi tiết sau khi cán nêu trên hình 4.9. Phía trước trục cán, tổ chức của kim loại là tổ chức sau nung. Tại vùng trục cán làm việc, các hạt kim loại bị kéo dài ra. Xung quanh các hạt tập trung nhiều ứng suất do vậy năng lượng tại đây sẽ cao hơn các vùng khác. Tiếp theo là vùng kim loại tạo hạt mới và kết tinh lại lần một và tiếp theo nữa là vùng kết tinh lại lần hai. Tổ chức cuối cùng của thỏi cán là độ hạt nhỏ mịn đều.



Hình 4.9. Tổ chức kim loại trước và sau khi cán.

- Ứng suất dư khi cán: nguyên nhân của hiện tượng này là do biến dạng dẻo không đều khi kim loại ở vùng khe trục cán. Nếu đường kính trục cán nhỏ: lượng giảm chiều dày nhỏ, biến dạng dẻo ở bề mặt là chính (tương đương bắn bi, cán cho bóng) thì ở bề mặt có

ứng suất dư nén, ở tâm khối ứng suất dư kéo. Nếu đường kính trục cán lớn: lượng biến dạng lớn sẽ gây ra biến dạng khối ở bề mặt nhiều hơn bên trong do có ma sát lớn ở vòng cùng tiếp xúc. Bề mặt ứng suất dư kéo (+), tâm khối ứng suất dư nén (-) (hình 4.10).



Hình 4.10. Ảnh hưởng của đường kính trục cán đến trạng thái ứng suất.

4.3.3. Trục cán

Trục cán được phân loại theo đường kính trục: trục cán nhỏ $\varnothing < 300$ mm, trục cán vừa $\varnothing 300 + 600$ mm, trục cán lớn $\varnothing 600 + 1400$ mm.

Đường kính trục cán nhỏ thì tốt vì chỉ yêu cầu lực cán thấp, nhưng phải có trục lớn đỡ vì trục cán nhỏ dễ bị võng. Cán với trục cán nhỏ có thể tạo sản phẩm rộng tới 5000 mm, mỏng tới 0,0025 mm. Có thể dùng loại máy cán có nhiều trục nhỏ (trục sendzimir) 10 trục. Đường kính trục nhỏ tới 6 mm bằng WC (cán dải mỏng kim loại bền cao).

Có thể cán tự động tốc độ tới 25 m/s.

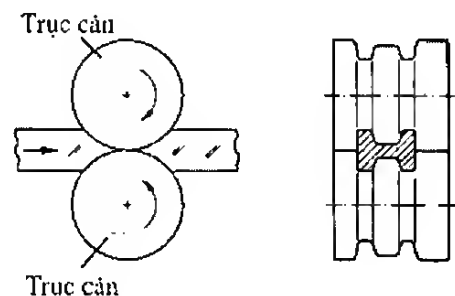
Cán tấm phẳng có thể dùng cách kéo trước (steckel rolling) để độ xoắn trên trục bằng không.

Yêu cầu đối với trục cán: bền, chống mòn. Trục cán có thể làm bằng gang đúc, thép đúc, thép rèn. Khi cán nóng cần mặt trục thô, có rãnh để kéo được vật liệu qua khe cán khi lượng giảm chiều dày lớn. Cán nguội cần mặt trục nhẵn, phải đánh bóng. Vật liệu làm trục cán có thể là thép rèn, gang cấu, hoặc kim loại gốm...

4.3.4. Các dạng thao tác cán

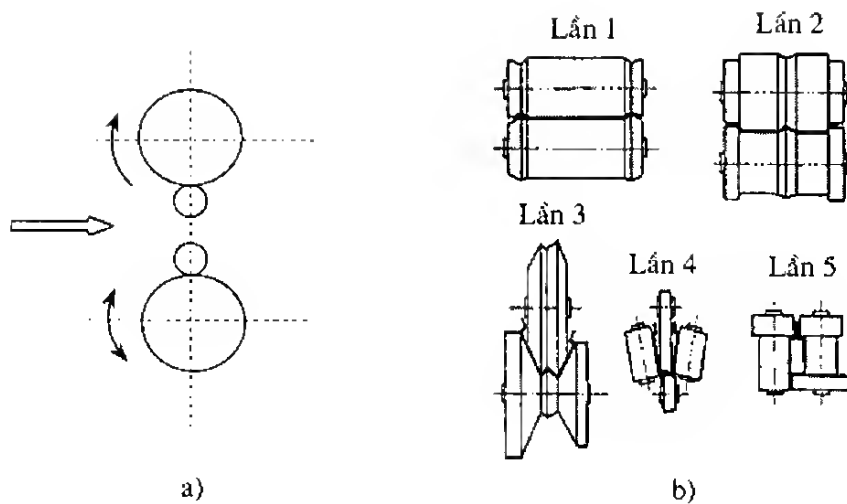
- **CÁN HÌNH** (shape rolling): dùng để cán chi tiết chữ I, dạng máng, ray, hộp (thí dụ trên hình 4.11 và 4.12). Công nghệ cán loại này phải qua nhiều bước, dùng nhiều bộ đôi trục cán thiết kế đặc biệt.

- **CÁN VÀNH** (ring rolling), hình 4.13: thí dụ cán vành bánh xe goòng. Nguyên lý làm việc như sau:

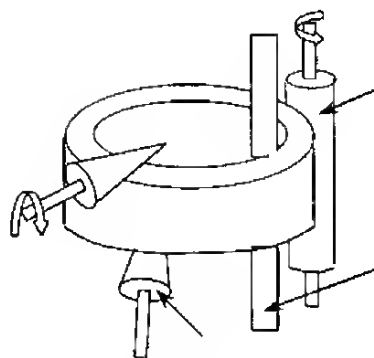


Hình 4.11. Cán hình.

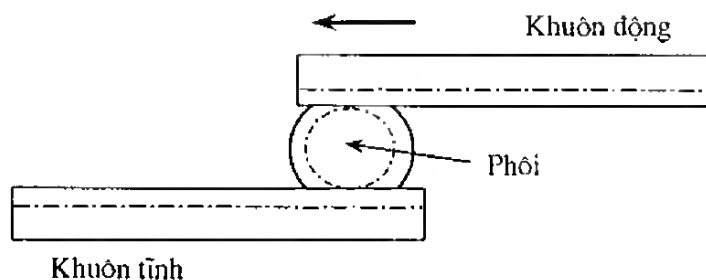
Khi làm việc, trục dẫn và trục theo xích lại gần nhau, chiều dày vật cán sẽ bị giãn mỏng, làm đường kính lớn ra, vành mỏng hơn, chiều rộng của vành không chế bởi hai trục cạnh. Có thể cán nóng hoặc cán nguội. Dùng cách này để chế tạo vành lớn cho rocket, tuabin, vành ổ bi, vành tăng cường cho ống, nổi áp lực.



Hình 4.12. a- Cán trục nhỏ; b- cán ống hình.



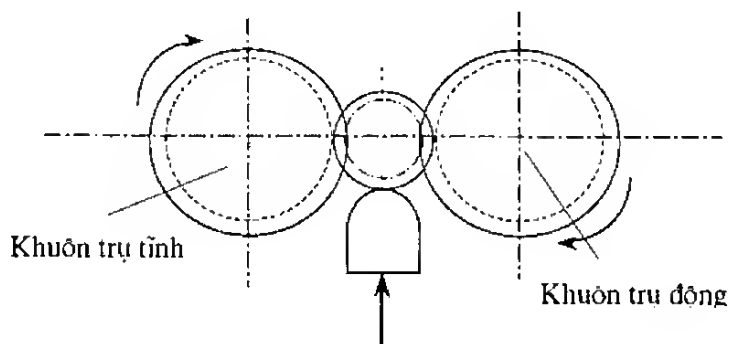
Hình 4.13. Nguyên lý cán vành.



Hình 4.14. Sơ đồ cán lăn ren.

CÁN LĂN REN
(hình 4.14) (cán nguội):
tạo ra vít, bu lông, bánh
răng.

Máy chế tạo ren
khuôn nằm ngang, hình
4.15, nếu tạo ren có
đường kính \varnothing nhỏ có thể
đạt năng suất 8 chi tiết /s,
với đường kính trên 25
mm chỉ đạt 1 chi tiết /s.



Hình 4.15. Sơ đồ cán ren khuôn quay.

Với khuôn quay có thể đạt năng suất 80 chi tiết /s.

Đặc điểm của phương pháp cán ren:

- Tiết kiệm kim loại, không mất mát kim loại qua phoi;
- Bề mặt răng nhẵn hơn;
- Tăng bền hơn, thép kim loại tốt hơn;
- Có ứng suất dư nén (-) ở bề mặt, chịu mỏi tốt;
- Cần có chất bôi trơn.

CÁN ỐNG KHÔNG HÀN (rotary tube piercing) phương pháp Mannesmann 1880.

Nguyên lý: thanh tròn khi chịu nén hướng tâm thì ứng suất kéo phát triển ở tâm, gây nứt giữa, tạo lỗ rỗng. Cách bố trí trục cán sao cho khi quay có tác dụng làm cho thanh tròn bị kéo dài ra. Dùng chày nóng làm nhiệm vụ mở rộng lỗ tới kích thước ống. Vì kim loại bị biến dạng nhiều nên phải dùng thanh chất lượng cao.

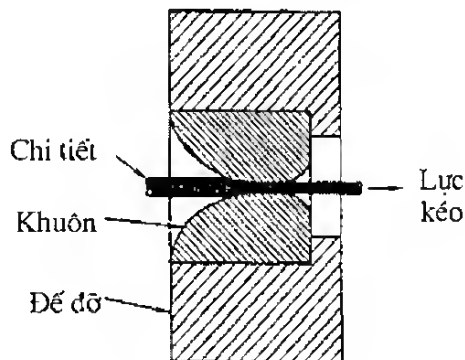
4.4. KÉO KIM LOẠI

Sơ đồ nguyên lý

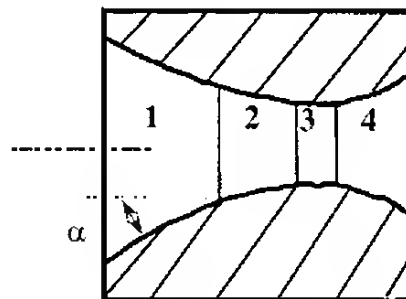
Nguyên lý của phương pháp kéo kim loại là làm giảm tiết diện của chi tiết bằng cách kéo qua khuôn có lỗ hình. Do sản phẩm cán chỉ có thể nhỏ tới $\varnothing 8$ hoặc $\varnothing 6$ mm, muốn giảm đường kính của dây xuống nữa, phải qua nguyên công kéo.

Dùng phương pháp này để kéo thanh, dây (nhỏ tới $\varnothing 0,025$ mm), ống (ống không hàn dày trở thành mỏng, phải qua nhiều lỗ hình, có bôi trơn và làm nguội khuôn).

Kéo là quá trình làm tinh. Kéo nguội chính xác, bề mặt bóng và bền, song lực kéo phải lớn. Kéo nóng cho năng suất cao hơn.



Hình 4.16. Nguyên lý kéo dây.



Hình 4.17. Khuôn kéo.

Khuôn kéo, hình 4.17, thường được chế tạo bằng hợp kim đặc biệt và được chia làm 4 phần. Phần vuốt (1), phần biến dạng (2), phần định dạng (3) và phần thoát (4). Trong quá

trình kéo, vùng biến dạng (2) là vùng bị mòn nhanh nhất.

Vật liệu dùng để chế tạo khuôn thường là:

- Thép dụng cụ: dùng để kéo những dây, ống có đường kính lớn;

- Hợp kim cứng WC: dùng kéo

dây có $d < 0,5 \text{ mm}$;

- Kim cương: dùng kéo dây rất nhỏ.

Lực kéo dây:

$$P = \sigma F_1 (1 + f \cdot \cot \alpha) \lg(F_0/F_1)$$

Trong đó: σ - giới hạn bền trung bình; F_0 - tiết diện dây ban đầu; F_1 - tiết diện dây đã kéo; f - hệ số ma sát giữa khuôn và kim loại; α - góc khuôn kéo.

Có góc khuôn α tối ưu ở đó lực kéo là nhỏ nhất, hình 4.18. Góc tối ưu

này tăng khi tăng giá trị $\delta = \frac{F_0 - F_1}{F_0}$ (mức giảm tiết diện khi kéo). Mỗi lần kéo giảm tối đa

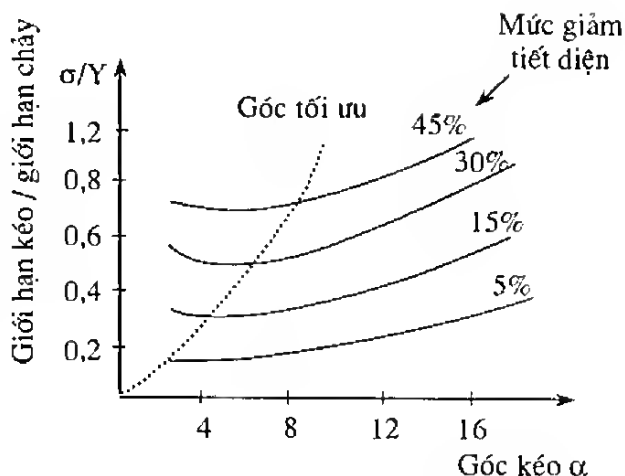
63% là lý tưởng, thường chỉ từ 15 ÷ 35%; sau vài lần kéo phải ủ kết tinh lại mới kéo tiếp để tránh nứt.

Bôi trơn: Phôi đem kéo phải xử lý bề mặt cho sạch gỉ, vảy oxyt để tránh làm mòn khuôn, sau đó cho phôi đi qua hộp chứa xà phòng cho bột bám vào có tác dụng bôi trơn. Với thép, hợp kim chịu nhiệt phải tráng mặt ngoài phôi một lớp kim loại mềm (Cu, Sn) hoặc polyme.

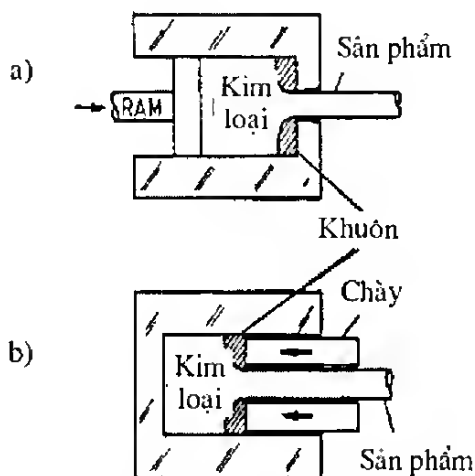
Kéo ống $2\alpha = 10 + 24^{\frac{1}{2}}$.

4.5. ÉP CHẤY KIM LOẠI

Là công đoạn tạo hình kim loại bằng cách ép đùn kim loại đã nung nóng qua lỗ hình của khuôn ép thông qua chày ép hoặc piston ép. Ngày nay có thể ép nóng hoặc ép nguội các kim loại và hợp kim khác nhau. Ép hợp kim màu có thể dùng ép nóng hoặc



Hình 4.18. Góc tối ưu khi kéo dây kim loại.



Hình 4.19. Nguyên lý ép chảy:

a- ép trực tiếp; b- ép ngược.

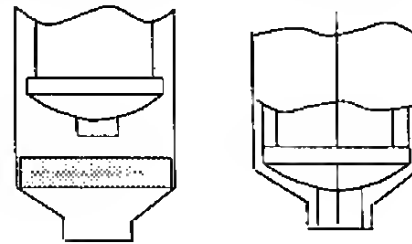
ép nguội. Với thép có thể ép chảy ở nhiệt độ rèn, thí dụ ép phôi bánh răng. Tiết diện có chỉ tiết ép thể phức tạp tùy ý. Thiết bị ép chảy rẻ hơn cán.

Phương pháp ép chảy kim loại đạt được độ chính xác cao, cơ tính cao, năng suất cao. Nhờ nén khối, kim loại dẻo hơn. Song khuôn bị hao mòn nhanh, hao phí kim loại cũng lớn, thường là $(12 \div 15) \%$, ép ống thì hao tới 45% .

Có 2 phương pháp ép: ép trực tiếp hay còn gọi là ép tiến và ép gián tiếp hay còn gọi là ép ngược hoặc ép lùi. Phương pháp ép gián tiếp có một số ưu điểm hơn như lực ép nhỏ hơn khoảng $(25 \div 40) \%$, kim loại ít hao phí hơn thường chỉ khoảng $(5 \div 6) \%$.

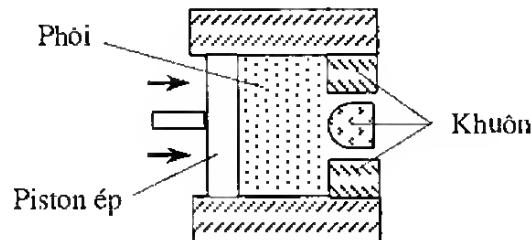
Đôi khi người ta còn cho một số chất lỏng vào phía trước piston ép nhằm làm giảm ma sát và lực tác dụng. Các chất này có thể là dầu thực vật, sáp, polime, thủy tinh.

Cần chất bôi trơn để chống dính cho các phương pháp gia công áp lực như cán, rèn, ép, kéo dãn. Chất bôi trơn có thể dùng là dầu mỡ, graphite, MoS_2 , xà phòng, sáp, muối, polyme.



Hình 4.20. Khuôn ép chế tạo hộp thuốc đánh răng.

Hình 4.21.
Kết cấu khuôn ép chảy ống không hàn.



Ép và đập: chày rơi với tốc độ cao gây va đập, ép kim loại chảy nhanh ngược lên vào khe giữa chày và khuôn.

So sánh ép nguội và ép nóng

a. Ép nguội: thường dùng cho ép thẳng đứng.

Ưu điểm: mặt đẹp, không bị oxy hoá, dung sai ít, bền vì còn nhiều biến cứng.

Nhược điểm: khuôn phải rất bền dai, chịu mòn; khuôn $58 \div 62 \text{ HRC}$, chày $60 \div 65 \text{ HRC}$.

b. Ép nóng: dùng cho ép thủy lực, ép ngang.

Nhiệt độ ép nóng bằng nhiệt độ rèn. Khi ép nóng, nằm lại sát thành và trong khuôn là lớp vỏ kim loại nhiều oxyt trong khi sản phẩm thì ít oxyt. Cần dùng chất bôi trơn khi ép nóng.

Tốc độ ép

Tốc độ chày ép có thể tới $0,5 \text{ m/s}$, tùy thuộc vào hợp kim, thí dụ: với các kim loại như

Al, Mg và Cu thì ép tốc độ thấp. Thép, Ti, hợp kim chịu nóng có thể ép với tốc độ cao.

Chống dính: billet bọc một lớp áo kim loại mềm bằng Cu hoặc thép mềm.

Bôi trơn: thép dùng thủy tinh (cách nhiệt, chống ngùn kim loại), vòng thủy tinh đặt ở chỗ vào của khuôn. Cũng dùng chất bôi trơn rắn như graphite, MoS_2 .

Có thể ép dính bimétan bằng phương pháp này.

Tật khi ép

- Nứt trong: loại tật này phải cắt tiết diện mới thấy vết nứt. Nguyên nhân là do vùng biến dạng dẻo không gặp nhau. Để khắc phục phải xem lại góc khuôn.

- Nứt mặt: Nguyên nhân có thể do nhiệt độ cao bởi vậy phải giảm nhiệt độ ép; cũng có thể do ma sát lớn và tốc độ ép quá cao, thường hay gặp ở vật liệu Al, Mg, Cu.

- Tật vết oxyt ở mặt (fish tailing).

- Để tránh các tật khi ép cần thiết kế chính xác mô hình chảy tức là phải thiết kế khuôn sao cho kim loại chảy đồng đều và kiểm soát được ma sát, giảm gradient nhiệt độ.

4.6. RÈN KIM LOẠI

Từ thời cổ xưa, đã xuất hiện cách rèn cổ điển. Phương pháp rèn dùng búa và đe có từ 5000 năm trước công nguyên, dùng trong rèn dao, kiếm. Đồng thời với kiến thức về biến dạng kim loại, con người tiền sử đã biết sử dụng những biện pháp làm tăng cơ tính của kim loại, thí dụ đã rèn được những lưỡi kiếm vô cùng sắc nhưng lại vô cùng dẻo. Những khám phá của khoa học hiện đại đã lý giải được những kinh nghiệm của con người tiền sử trong lĩnh vực biến dạng và nhiệt luyện kim loại. Ngày nay, công nghệ rèn đã có tiến bộ hơn nhiều, đã dùng khuôn rèn và lực ép bằng máy.

Rèn là phương pháp biến dạng khối với lực động hoặc tĩnh để tạo ra sản phẩm khá đa dạng, thí dụ, dạng trục, thanh nối, trục khuỷu, đĩa, bánh răng...

Thường dùng các thiết bị:

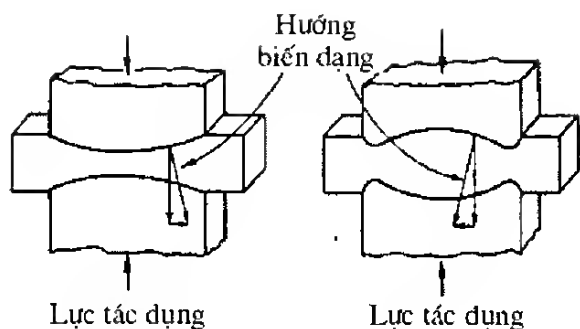
Máy búa có tốc độ cực đại $5 \div 10 \text{ m/s}$, thời gian công tác 0,01 s.

Máy ép thủy lực, ma sát với tốc độ cực đại 0,2 m/s, thời gian công tác 0,1 s.

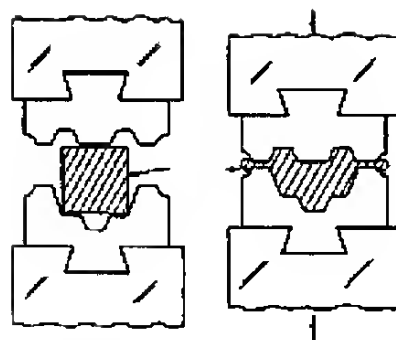
Máy tạo lực động, rèn ngang 5 m/s, thời gian công tác 0,01 s.

4.6.1. Rèn khuôn hở (hình 4.22)

Nguyên lý của phương pháp này là, thỏi kim loại đã nung nóng được tạo hình bởi một lực tác dụng lặp đi lặp lại nhiều lần nhờ đầu búa hoặc khuôn rèn. Kim loại chảy theo khuôn hoặc đầu búa sẽ không liên tục và không đều nhau. Đặc điểm của nó là mặt tiếp xúc với đầu búa rộng dần. Chất lượng vật rèn rất tốt do có quá trình làm nhỏ hạt và biến dạng.



Hình 4.22. Rèn khuôn hở.



Hình 4.23. Rèn khuôn in hình.

4.6.2. Rèn khuôn in hình (hình 4.23)

Nguyên lý của phương pháp: quá trình tạo hình là nhờ dầu búa hoặc khuôn trên đập từng nhát xuống phôi đã nung nóng. Chi tiết có hình dáng lỗ khuôn và có bavias. Nhiệt độ rèn thường lấy cao hơn nhiệt độ biến dạng dẻo ($> 0,6 T_{bd}$). Vật rèn có cơ tính cao do dòng hạt kim loại sau rèn đã được định hướng lại, chi tiết có tính dị hướng, điều này sẽ rất thuận lợi cho quá trình sử dụng sau này.

Bavias hình thành trong quá trình rèn chịu một áp lực rất cao lại bị nguội rất nhanh nên nó cản trở sự chảy của kim loại, giúp kim loại điền đầy khuôn tốt hơn.

4.6.3. Rèn khuôn kín (rèn chính xác, rèn không bavias)

Đặc điểm của phương pháp rèn này là:

- khuôn cần phải gia công rất chính xác, giá thành bộ khuôn và chi tiết khá cao, một bộ khuôn chỉ dùng cho một loại sản phẩm và thường dùng cho chi tiết phức tạp;
- Nếu phôi có kích thước quá lớn dễ gây nứt cục bộ do hiện tượng biến dạng không đều;
- Thường dùng cho hợp kim của Al, Mg hoặc những chi tiết không cần cắt gọt hoặc cắt gọt ít;
- Rèn khuôn yêu cầu thiết bị công suất lớn do cần biến dạng cưỡng bức kim loại trong lòng khuôn. Khối lượng vật rèn khuôn bị hạn chế, lớn nhất không quá một tấn;
- Tiết kiệm kim loại nhưng phải tính toán thể tích phôi thật chính xác.

Các phương pháp khác

- *Rèn nguội*: dùng rèn lần cuối, đây là bước rèn tinh; phôi chỉ nung tới nhiệt độ kết thúc rèn (thấp hơn nhiệt độ kết tinh lại, thí dụ với thép là $750 + 780^{\circ}\text{C}$)

- *Rèn đẳng nhiệt*, rèn khuôn nóng

- Khuôn nung tới nhiệt độ vật rèn sau đó tiến hành rèn;
- Vật không bị làm nguội nên chảy tốt trong lỗ khuôn, tính in hình sẽ tốt hơn;

- Khuôn bằng hợp kim Cr + Ni chịu áp cao, loại khuôn này khó chế tạo, đắt tiền nên chỉ dùng cho chế tạo chi tiết phức tạp, vật liệu đắt tiền.

4.6.4. Khuôn dùng trong gia công biến dạng

Quy trình chế tạo khuôn rèn qua các bước sau: dùng thép đúc để tạo khuôn, sau qua rèn rồi cắt gọt, mài hoặc gia công điện hoá (nếu vật liệu rắn) cuối cùng đem nhiệt luyện hoặc xử lý bề mặt để đạt độ bền và chống mòn tốt. Khuôn rèn thường chế tạo từ các loại thép hợp kim chất lượng cao, thí dụ hệ thép Cr + Ni...

Sản phẩm rèn có thể hỏng vì khuôn do các lý do sau đây:

- Thiếu sót trong thiết kế: gân, bán kính góc nhọn không đủ, dễ sinh nứt;

- Nhiệt luyện không thích hợp, không đảm bảo cơ tính;

- Khuôn làm việc quá nhiệt, quá tải, quá mòn, thao tác không đúng. Vì thế việc kiểm tra nhiệt độ khuôn khi làm việc là rất cần thiết. Trong quá trình vận hành, các chất bôi trơn và làm nguội có chứa S, Cl rất dễ gây ra hiện tượng phá huỷ lớp kim loại coban dùng làm chất dính kết trong hợp kim cứng WC và giảm bền của khuôn cũng như chi tiết rèn.

- Vật liệu là thép, thép hợp kim, cacbit, kim cương dễ nứt khi chịu lực va đập và ứng suất nhiệt khi khuôn có gradient nhiệt độ lớn.

Chỗ nứt, hỏng ở khuôn có thể sửa bằng hàn đắp, phủ kim loại bằng laze. Những bộ phận khuôn dễ mòn, dễ hỏng nên thiết kế mảnh gá để thay. Đặt mảnh gá không hợp lý cũng dễ sinh nứt.

Những khuôn và đồ gá chịu ứng suất cao phải có lưới bảo vệ phòng vỡ, gây tai nạn. Khi rèn nóng thường bôi trơn bằng graphit, MoS₂, thủy tinh.

Bảng 4.4. Một số vật liệu làm khuôn

Mác thép	Tính năng	Phạm vi sử dụng
35Cr 3Mo 3W2V	Độ bền nhiệt ổn định, chống mài mòn tốt ở nhiệt độ cao.	Làm việc tốc độ cao, tải trọng lớn, làm nguội bằng nước. Dùng cho khuôn rèn tốc độ cao, ép chảy, đúc áp lực.
25Cr 3Mo3VNb	Tính dẻo nhiệt, chịu mài mòn nhiệt tương đối tốt.	Khuôn ép chảy nóng cỡ nhỏ, tuổi thọ gấp đôi so với thép 3Cr2W8V.
5Cr 4W 5Mo 2V	Tính ổn định khi ủ và ở nhiệt độ cao.	Khuôn dập tinh, khuôn dập vòng bi, bánh răng.
50Cr4Mo3SiMnVAI	Dẻo, chịu va đập tốt, bền ở nhiệt độ cao.	Làm việc ở nhiệt độ cao, tải trọng lớn, làm chảy ép chảy nóng.
6W8Cr4Vti (C1M1) 6Cr5Mo3W2VSiTi	Dẻo cao, chịu va đập nhiệt tốt.	Khuôn dập nguội, chịu áp lớn, khuôn ép chảy nguội, khuôn cắt mép dập nguội.

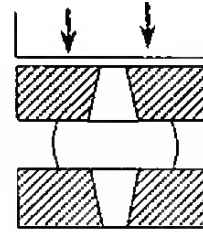
Mẫu thử tính rền tốt (biến dạng không nứt, lực nhỏ) thường dùng các mẫu:

- Mẫu trụ: rền mẫu để giảm chiều cao tới khi nứt.
- Mẫu thử xoắn: mẫu tròn xoắn tới khi nứt.

a. Vài thao tác rền tay

VUỐT:

- Giảm tiết diện ngang, tăng chiều dài
- Dùng búa phẳng, hình chữ V hoặc cung tròn
- Vuốt thoi từ giữa ra hai đầu để đôn tạt ra ngoài.



Hình 4.24. Chôn cục bộ.

CHỖN:

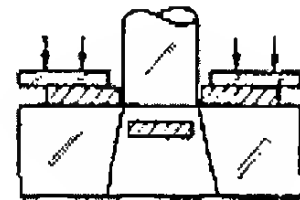
- Giảm chiều cao, tăng tiết diện ngang
- Chôn toàn bộ hoặc cục bộ (chỉ nung đoạn cần chôn; hoặc nung toàn bộ chỉ tiết nhưng dùng khuôn dẹt).

ĐỘT LỖ:

- Lỗ có đường kính $50 \div 100$ mm dùng mũi đột dạng rỗng hoặc ống để giảm lực đột;

- Lưỡi cắt của mũi đột phải phẳng;

Để đảm bảo mũi đột cứng, tránh bị dính khi đột sâu khoảng $10 \div 30$ mm lấy đột ra cho vào chất chống dính như bột than, graphit... sau đó đột tiếp.



Hình 4.25. Đột lỗ.

XOẮN: là phương pháp nung chỉ tiết đến nhiệt độ cao, dùng đòn kẹp xoắn lại.

UỐN: khi uốn tiết diện chỉ tiết bị giảm đi. Tại vùng uốn, sinh nhiều ứng suất, dễ nứt.

HÀN RỀN: là phương pháp liên kết hai chỉ tiết lại với nhau thông qua công nghệ hàn. Với thép cacbon thấp hàm lượng S, Mn, Si thấp rất dễ hàn; có thể dùng phương pháp này cho nhôm, đồng, latông. Kỹ thuật cần lưu ý là phải chuẩn bị mép hàn rền thật tốt để tạo điều kiện khuếch tán trong quá trình hàn rền. Một thí dụ điển hình là thợ rền tay rền lưỡi cắt trong dao chặt củi.

CHẶT:

- Chặt nóng: dùng dao góc 60° .
- Chặt nguội: dùng dao góc lưỡi chặt $70 \div 75^\circ$.
- Chặt một nửa chiều dày, lật lại chặt tiếp.

b. Thiết kế vật rền

Thiết kế vật rền chú ý tới các phần sau:

Dung sai về đường kính, chiều dày: $\Delta = \pm (0,028 D + 0,0004 L + 0,5)$; mm

Dung sai về chiều dài: $\Delta L = \pm (0,03 D + 0,003 L + 1,2)$; mm

Lượng dư gia công cơ δ: tra sổ tay, tùy phương pháp rèn hay ép.

Ví dụ khi thiết kế một vật rèn có đường kính D, lấy $\delta = 0,06 D + 0,0017 L + \dots$

Lượng thừa để đơn giản hoá chi tiết.

Các vấn đề khác cũng cần được chú ý như: độ nghiêng thành khuôn, góc lượn, mặt phân khuôn, thiết kế lòng khuôn, vật liệu khuôn (chịu va, mỏi nhiệt, mài mòn) thường là thép 50CrNiMo, 40Cr3WMoV.

4.7. DẬP KIM LOẠI

a. Đặc điểm lá, tấm kim loại

Tấm và lá là chủng loại chi tiết có tỉ lệ (diện tích bề mặt / chiều dày) lớn, cho nên khi biến dạng thường nên để kim loại chịu lực kéo (theo mặt phẳng lá); nếu chịu nén dễ gây phồng, nhăn. Khi biến dạng lá, chiều dày thường không giảm, nếu vừa thay đổi hình dáng lại giảm cả chiều dày dễ dẫn đến thất, đứt chi tiết. Thí nghiệm kéo một giải Al, thanh sẽ bị đứt vì thất theo đường chéo của thanh theo thiết diện. Kéo thép lại có hiện tượng giãn dài ở điểm chảy, muốn khắc phục hiện tượng này nên đem cán nguội trước hoặc cán vỏ (skin rolling) sẽ giảm chiều dày $0,5 \div 1,5\%$.

Tính dị hướng của kim loại cũng có ảnh hưởng lớn đến khả năng dập của kim loại và thường là làm cho kim loại dễ dàng bị biến dạng dập. Cỡ hạt càng mịn càng tốt, nên chọn cỡ N.7 ASTM (American Society for Testing Materials); hạt to làm mặt thô, dễ bị phồng quả cam (orange peel).

Dập tấm có đặc điểm sau:

- Độ bóng, độ chính xác rất cao, tính lắp lẫn tốt, nhiều sản phẩm không cần qua gia công cắt gọt, thí dụ dập các đồ dùng gia dụng như nồi, xoong, chảo...
- Độ bền, độ cứng vững cao nên tiết kiệm kim loại;
- Dễ cơ khí hoá và tự động hoá;
- Năng suất cao, thường dùng trong sản xuất hàng loạt lớn cho nên giá thành hạ;
- Thường dùng để chế tạo vỏ thùng chứa, tấm che chắn, nắp dẫy trong công nghiệp ô tô, tàu thuyền, công nghiệp thực phẩm và hàng tiêu dùng.

Khi biến dạng chú ý các vấn đề sau:

- Ứng suất dư kéo (+) tạo nên do biến dạng không đều sẽ gây nứt do ăn mòn ứng suất sau này;
- Đàn hồi bật trở lại (springback) xảy ra khi uốn với tỷ số (bán kính uốn/chiều dày) lớn; để khắc phục nên dùng lá mỏng, biến dạng nên nhỏ;
- Để giữ gìn được lớp sơn phủ mạ, lớp màng hữu cơ, lớp cán chống ăn mòn ở mặt lá

kim loại khi tạo hình thì các lớp phủ này cần mềm dẻo, bền, đủ rắn, chống mài mòn và có màu đẹp.

b. Các nguyên công cắt phôi trong dập tấm

1. Cắt đột lá (shearing)

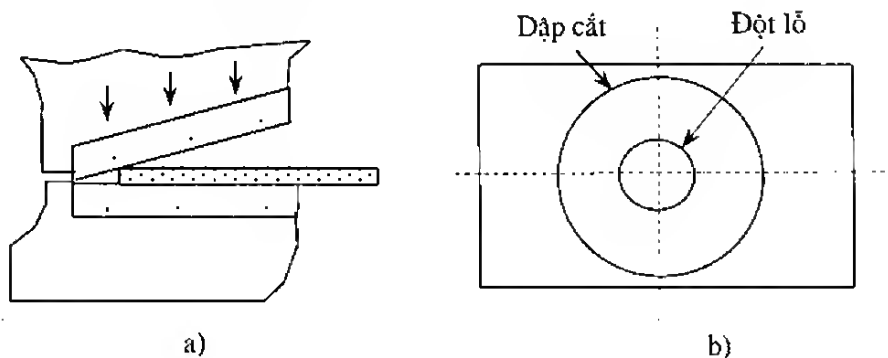
Cắt phôi là nguyên công phân chia phôi thành dải, tấm, mảnh... theo những đường kín hoặc hở (thẳng hoặc cong). Quá trình xảy ra, theo chiều tăng của lực cắt, từ biến dạng dẻo, biến dạng đàn hồi, xuất hiện vết nứt, tách rời tấm phôi.

- Cắt đường thẳng dùng lưỡi cắt song song (đẹp) lưỡi nghiêng $24 \div 30^\circ$ (hình 4.26a) và dao đĩa. Phổ biến là dùng chày và cối cắt như hai lưỡi dao (hình 4.27).

Lực chày cắt: $P_{\max} = 0,7 (\sigma_b \text{ lá kim loại}) \cdot T \cdot L$

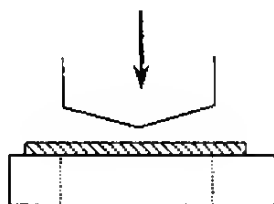
Trong đó: L - chiều dài chu vi cắt;

T - chiều dày.

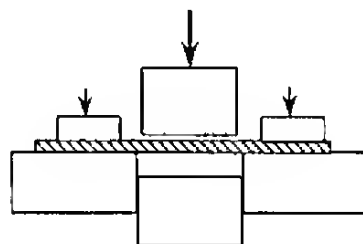


Hình 4.26. a- Máy cắt lưỡi dao nghiêng; b- Dập cắt và đột lỗ.

Các kiểu khuôn cắt dập:



Hình 4.27. Khuôn cắt dập lưỡi cắt nghiêng.



Hình 4.28. Khuôn đột dập (fine blanking).

Khe hở giữa khuôn và chày thường lấy khoảng $(2 \div 10)\%$ chiều dày tấm, khe hở lớn làm cho kim loại sẽ bị kéo vào cối chứ không bị cắt hoặc mặt cắt bị nhám nhòe.

Khi biến dạng cắt, kim loại ở gần mặt cắt kim loại bị biến cứng:

- Cắt nhanh, nhiệt độ tức thời ở đó là $500 \div 600^{\circ}\text{C}$.
- Cắt chậm, nhiệt độ có thể đạt 300°C .

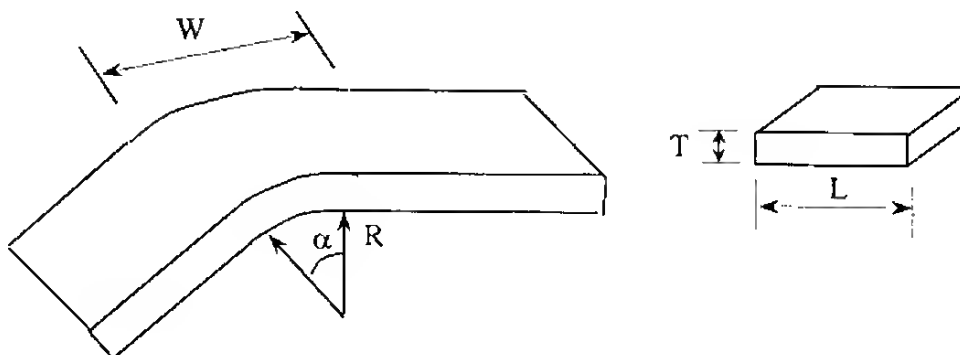
Đột dập (fine blanking): Muốn mặt của phôi dập, có góc vuông cạnh, nhấn phải dùng khuôn ép phụ, khe hở chỉ 1% chiều dày tấm.

Thực tế dùng khuôn phối hợp nhiều động tác (progressive dies); dập lỗ, ấn lỗ sâu, cắt. Khi cắt phôi hình lỗ (blank), phế phẩm khi cắt đột tới 30%, cần dùng máy tính để chọn phương án sao cho có hệ số sử dụng nguyên liệu cao nhất, chú ý để mặt cắt phẳng nhẵn và đẹp.

2. Uốn (bending)

Uốn là quá trình làm thay đổi hướng của trục phôi.

- *Bán kính uốn min*: tính theo bội số của chiều dày T ; uốn với bán kính lớn hơn sẽ không nứt.



Hình 4.29. Uốn kim loại.

Bảng 4.5. Bán kính uốn R_{\min}

Vật liệu	Kích thước R_{\min}	
	Uốn mềm	Uốn cứng
Nhôm		6T
Đồng thanh		2T
Thép ostenit	0,5T	6T
Thép C, hợp kim thấp	0,5T	4T

- *Độ dài uốn* (bản của tấm cần uốn)

Bản càng rộng (L/T lớn) thì cần có tỷ số R/T lớn; khi $L > 10T$ thì không ảnh hưởng thêm nữa. R/T giảm thì gọi là uốn nhọn (sharper bend)

$$\text{Lực uốn max } P_{\max} = \frac{k\sigma LT^2}{W}$$

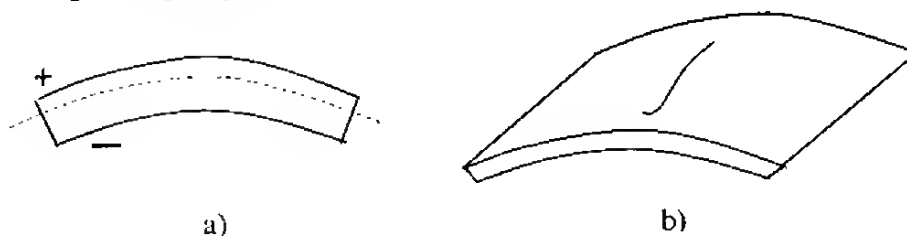
với uốn hình chữ V: k lấy bằng 1,2 ÷ 1,33;

với uốn hình chữ U: k bằng 0,25 ÷ 2 lần k của V.

- Nứt khi uốn

Khi uốn lớp kim loại phía ngoài bị kéo, phía trong bị nén, lớp gần trục trung hoà không bị biến dạng dẻo. Bán kính uốn càng nhỏ, mức biến dạng càng lớn khiến kim loại dễ nứt, trục trung hoà sẽ có xu hướng dịch dần về phía ngoài. Sẽ nứt ở góc uốn nếu thớ kim loại (hướng cán) song song với trục uốn.

Thực tế ở trung tâm vùng uốn có hiện tượng giảm tiết diện (thắt) như khi thử kéo, nếu thiết diện giảm ít hơn 50% là uốn được. Sẽ xuất hiện nứt cạnh nếu trước đó tấm hoặc lá khi cắt bị biến cứng ở vùng mép cắt.



Hình 4.30. a- phân bố ứng suất trên chi tiết uốn;
b- nứt khi uốn.

Tăng khả năng uốn bằng cách:

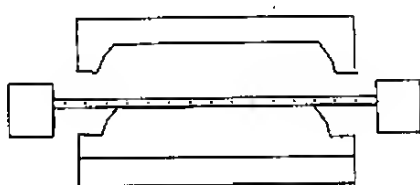
- Nung nóng làm tăng độ dẻo của kim loại.
- Dùng ép thủy tĩnh, đặt ứng suất nén để giảm ứng suất kéo ở thớ ngoài.
- *Hiện tượng đàn hồi bật lại (springback)*

Sau khi uốn, tấm có xu hướng quay bật trở lại, không giữ đúng ở vị trí mới: uốn bán kính R_1 lại được R_2 .

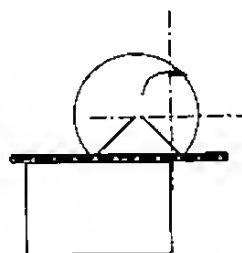
Khử đàn hồi bật lại bằng cách:

- Tạo cho vật liệu biến dạng dẻo dễ;
- Tăng ứng suất thớ ngoài bằng dùng tải kéo giãn lúc uốn, hình 4.31;
- Uốn quá đi khoảng 2° so với yêu cầu;
- Uốn quay, hình 4.32.

Các kiểu uốn: có thể uốn mép tăng cứng, tạo bích, uốn ống, lóc.



Hình 4.31. Dập kéo giãn lúc uốn.



Hình 4.32. Uốn quay.

4. Miết (tạo hình quay sản phẩm)

Dùng chày miết và con lăn để uốn, vuốt. Nguyên lý của phương pháp: Phôi dạng tấm lá được gá chặt lên khuôn quay. Đầu miết trên dụng cụ tì chặt vào chi tiết và ép chặt vào khuôn. Kim loại vừa chịu biến dạng kéo vừa chịu uốn. Quá trình miết hoàn thành khi hình dạng của chi tiết áp chặt vào khuôn.

5. Các phương pháp dập khác

A - dùng không khí nén: Dưới tác dụng của không khí nén và tác dụng của khuôn trên đi xuống, tấm kim loại sẽ bị biến dạng theo đúng profil của hốc khuôn (hình 4.35).

B - Dùng khuôn cao su: Tấm kim loại đặt trong hốc khuôn bằng cao su. Chày miết có đường sinh của profil tương tự như profil của chi tiết. Chày vừa quay vừa miết lên tấm kim loại.

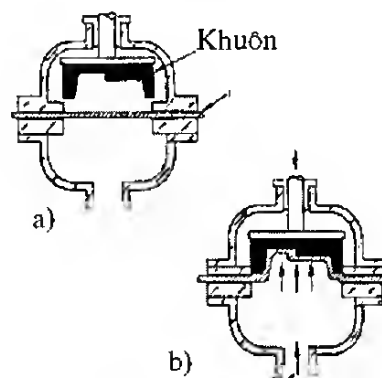
6. Dập nổ (hình 4.36)

Tạo hình nhờ năng lượng cao, không cần đầu tư máy ép cao áp.

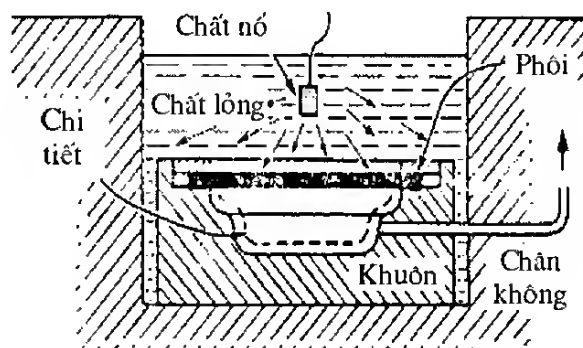
Nguyên lý: Phôi kim loại được gá chặt lên khuôn dập. Khuôn có bộ phận hút chân không để tăng áp lực dập. Khối thuốc nổ đặt trong bể chất lỏng phủ trên mặt chi tiết. Dưới tác dụng của áp lực nổ và chân không, tấm kim loại sẽ bị biến dạng theo đúng hình dáng của hốc khuôn dập. Các phương pháp nổ khác dùng trong gia công áp lực:

- Dùng hỗn hợp khí kích nổ trong buồng kín.
- Cho bốc hơi nitơ lỏng, tạo áp lực đủ biến dạng kim loại.

Một dạng khác an toàn, tốn năng lượng ít hơn là tạo hình bằng điện-thủy lực (electrohydraulic forming): tích điện một chiều ở tụ rồi phóng điện, tạo sóng va đập, dùng tạo hình chi tiết nhỏ.



Hình 4.35. Dập nhờ khí nén.



Hình 4.36. Dập nổ.

LUYỆN KIM BỘT

5.1. KHÁI NIỆM VỀ LUYỆN KIM BỘT

1. Khái niệm

Khác với phương pháp luyện kim thông thường, luyện kim bột là quá trình chế tạo chi tiết từ bột kim loại hoặc bột các hợp chất của kim loại. Nguyên lý cơ bản là làm thế nào để tạo được liên kết bền giữa các hạt mà bản chất của chúng hoàn toàn khác biệt. Quy trình công nghệ sản xuất chi tiết bằng phương pháp luyện kim bột bao gồm các công đoạn sau:

- Sản xuất bột kim loại, hợp kim hoặc bột gốm;
- Trộn bột kim loại, bột hợp kim với chất dính và chất phụ gia;
- Tạo hình sản phẩm: tạo ra sản phẩm có hình dáng theo yêu cầu nhưng chưa có liên kết bền giữa các hạt bột vật liệu;
- Thiêu kết (gia công nhiệt): tạo liên kết bền giữa các hạt vật liệu và độ bền cần thiết cho chi tiết;

- Gia công tinh: tinh chỉnh kích thước, ép lại, nhiệt luyện...

Trong thực tế không nhất thiết phải theo đúng trình tự như trên, đôi khi có thể tiến hành hai nguyên công đồng thời, thí dụ tạo hình và thiêu kết đồng thời.

2. Ứng dụng

Vật liệu sản xuất bằng phương pháp hợp kim bột thường được sử dụng trong các lĩnh vực sau đây:

- Dùng làm vật liệu kết cấu: chi tiết bằng bột đồng, bột sắt, đồng thanh, đồng thau...
- Tạo hợp kim đặc biệt: thí dụ vật liệu từ cứng AlNiCo; từ mềm Fe-Ni, Fe-Si; tiếp điểm W-Ag; vật liệu chịu nhiệt Ta-C, Al-Ni; vật liệu siêu dẫn Nb₃Sn.

- Compozit kim loại: đây là các loại hợp kim cứng mà thành phần chính là cacbit kim loại như WC, TiC, TaC với chất dính là coban kim loại. Một họ composit kim loại nữa phải kể đến là composit mà nền là những kim loại như nhôm, sắt... pha tăng cường là những vật liệu phi kim hoặc kim loại khác.

- Vật liệu chịu nhiệt cao: các cấu tử cơ bản thường là Mo_2C , SiC , ZrB_2 , Si_3N_4 .
- Vật liệu xốp có độ xốp khoảng 25% thí dụ như: ổ trượt tự bôi trơn, tấm lọc, màng lọc xốp (độ xốp khoảng $35 \div 40\%$), xương nhân tạo...

3. Một ví dụ về công nghệ chế tạo bạc đồng thanh

Chuẩn bị vật liệu: Bạc đồng thanh gồm có hai thành phần chủ yếu là đồng và thiếc, ngoài ra còn có các chất phụ khác nhằm cải thiện tính chất làm việc của vật liệu và khả năng thiêu kết của vật liệu, thí dụ graphite tăng khả năng bôi trơn, amoniac thay đổi môi trường thiêu kết... Bột Cu sản xuất bằng phương pháp điện phân, sau đó làm sạch và phân loại. Bột Sn sản xuất bằng cách phun nước cao áp vào Sn lỏng, sau đó sấy, làm sạch và phân loại.

Trộn phối liệu: dùng cỡ hạt	Cu	< 150 μm
	Sn	< 40 μm
	Graphit	< 20 μm

Các vật liệu trên được trộn đều bằng máy trộn cánh gạt hoặc bằng tay rồi đưa đi ép định hình, áp suất ép khoảng 100 MPa.

Sấy và thiêu kết: ở nhiệt độ khoảng 800°C trong 15 phút.

Cuối cùng là nguyên công sửa, mài để đảm bảo kích thước chính xác.

5.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BỘT KIM LOẠI

1. Phương pháp cơ học

- Nghiền: Chỉ áp dụng cho các vật liệu giòn thí dụ như phôi kim loại, các loại oxyt, cacbit... Thiết bị nghiền thường là máy nghiền bi.

- Tạo bột từ kim loại lỏng:

- Với những kim loại có nhiệt độ nóng chảy nhỏ hơn 10000°C thì bột kim loại được chế tạo bằng cách cho kim loại lỏng rơi lên đĩa ly tâm sau đó bụi kim loại văng vào nước, tạo thành bột.

- Với những kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao khoảng 1600°C có thể tạo bột bằng cách phun nước hoặc khí vào dòng kim loại lỏng. Dưới tác dụng của áp lực và động năng của dòng khí hoặc tia nước, dòng kim loại lỏng sẽ bị xé vụn, hình thành các hạt bụi nhỏ sau đó đông đặc lại tạo thành bột. Trong kỹ thuật nên dùng các loại khí trơ như khí Nito, Argon để hạn chế quá trình oxy hoá kim loại.

- Phương pháp “hiệu ứng hút”: nguyên lý giống như mô phun sơn, kim loại lỏng bị hút theo dòng khí nén và phụt ra ngoài tạo thành bụi, bụi này đông đặc tạo thành bột.

2. Phương pháp hoá lý

- Hoàn nguyên oxyt: dùng các loại khí như H_2 , CO , C_nH_m hoặc than để hoàn nguyên oxyt các kim loại, sau đó tiến hành nghiền, tạo bột kim loại. Thí dụ, dùng khí oxyt cacbon

để hoàn nguyên vậy rền sẽ thu được bột sắt: $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

- Hoàn nguyên các loại muối bằng kim loại. Thí dụ, dùng Mg hoàn nguyên Ti, Zr từ TiCl_4 , ZrCl_4 ở 700°C sẽ thu được bột titan, bột zircon.

- Điện phân: đây là quá trình ngược với mạ; thực chất là tạo ra một lớp mạ rất xốp, bám dính vào âm cực. Chủ yếu dùng sản xuất bột đồng: dương cực là Cu kim loại, âm cực là thép không gỉ; mật độ dòng $I = 20 \text{ A/dm}^2$; nhiệt độ điện phân $T^0 = 60^\circ\text{C}$.

- Nhiệt phân hay còn gọi là phương pháp carbonyl: Nguyên lý cơ bản của phương pháp này là, phun khí CO áp suất 200 atm vào dây Fe hoặc Ni đã nung đến $150 \div 250^\circ\text{C}$. Đối với niken, sản phẩm thu được là carbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ có nhiệt độ nóng chảy ở 43°C hoặc đối với sắt sản phẩm là $\text{Fe}(\text{CO})_5$ chảy ở 107°C . Sau đó đem nung lên nhiệt độ khoảng $200 \div 300^\circ\text{C}$, carbonyl sẽ bị nhiệt phân tạo thành hạt kim loại có đường kính khoảng $1 \div 50 \mu\text{m}$.

- Phương pháp bay hơi: cho kim loại bay hơi trong khí trơ hoặc trong chân không sau đó cho hơi này ngưng tụ trên đĩa quay tẩm silicon sẽ tạo ra kim loại siêu mịn cỡ hạt khoảng $0,01 \div 1 \mu\text{m}$.

5.3. TẠO HÌNH

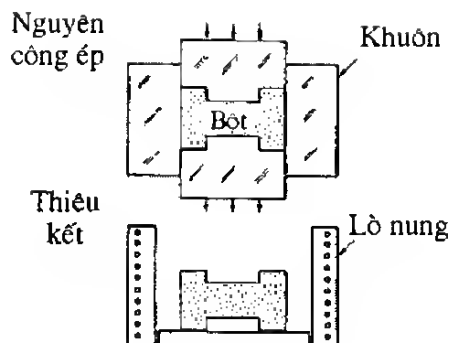
5.3.1. Tạo hình trạng thái nguội

a. Ép bột (hình 5.1)

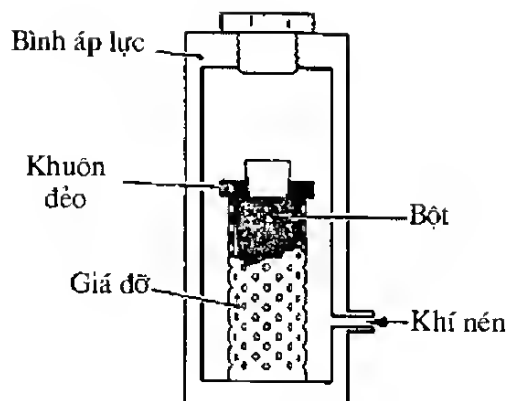
Đây là phương pháp nén bột kim loại trong khuôn có bôi trơn bằng stearat kẽm. Khe hở giữa khuôn và chày ép phải đủ nhỏ, khoảng $5 \div 25 \mu\text{m}$. Nếu ép có kết hợp rung với tần số 16 Hz, biên độ 0,12 mm thì hiệu quả còn tốt hơn nhiều. Lực ép cho chi tiết đặc rất lớn, phải dùng máy ép cỡ $400 \div 600 \text{ MPa}$, đối với bạc xốp thì có thể dùng máy công suất nhỏ hơn, khoảng $100 \div 200 \text{ MPa}$.

b. Ép đẳng tĩnh (hình 5.2)

Bột kim loại hoặc bột gốm đặt trong khuôn caosu dẻo, khuôn này chịu tác dụng của lực ép thủy tĩnh áp suất khoảng $50 \div 300 \text{ MPa}$ do chất lỏng thủy lực hoặc khí trơ gây ra trong bình áp lực. Sau khi ép, chi tiết đem đi thiêu kết để nâng cao mật độ và cải thiện tính chất cơ học. Tiếp theo, chi tiết có thể đem đi cán, rèn hoặc ép nóng để tạo hình chính xác. Ngày nay người ta còn cải tiến thiết bị bằng cách bố trí thêm dây nung ngay ở trong bình áp lực để có thể tiến hành ép đẳng tĩnh đẳng nóng đồng thời với thiêu kết. Phương pháp thiêu kết bằng ép đẳng tĩnh nhiệt độ cao có đầy đủ các ưu điểm của phương pháp thiêu kết bằng ép nóng, nghĩa là có thể thiêu kết được những vật liệu khó thiêu kết mà không cần hoặc chỉ cần một lượng nhỏ chất phụ gia trợ thiêu kết nhưng áp suất ép cao hơn tác dụng đều từ mọi phía, cho phép chế tạo những chi tiết có mật độ gần với mật độ lý thuyết, đồng đều về cơ tính và tính năng sử dụng cao. Đã chế tạo được hợp kim có mật độ 99% so với lý thuyết bằng phương pháp này.



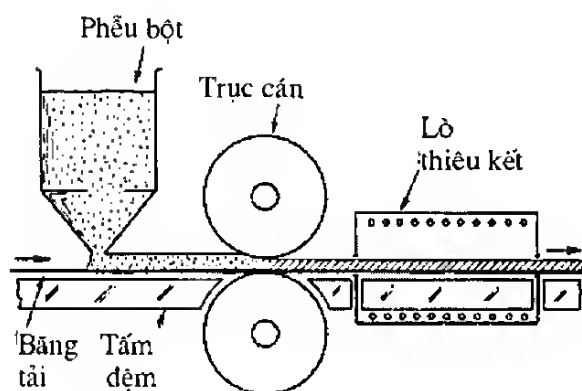
Hình 5.1. Ép nguội.



Hình 5.2. Ép nguội đẳng tĩnh.

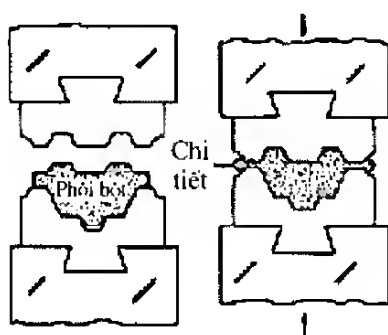
c. Cán bột kim loại (hình 5.3)

Bột kim loại được cấp từ phễu nằm giữa hai trục cán. Qua hệ thống băng tải, bột sẽ đi vào khe giữa hai trục cán. Chịu tác dụng của lực cán, bột sẽ liên kết thành dải hoặc băng. Sản phẩm tiếp tục đi qua lò thiêu kết. Sau khi thiêu kết, có thể đem sản phẩm cán lại để tạo hình và các tính chất theo yêu cầu. Phương pháp này thường áp dụng để chế tạo các chi tiết dạng dải hoặc băng, thí dụ sản xuất bạc lót tấm bimetal, các băng kim loại bằng đồng, đồng thau, đồng thanh, niken rẻ hơn nhiều so với sản xuất bằng phương pháp cổ điển.

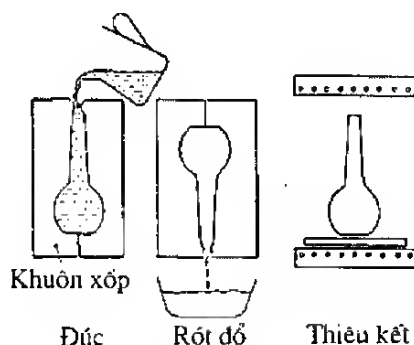


Hình 5.3. Cán bột kim loại.

d. Rèn bột (hình 5.4)



Hình 5.4. Rèn bột.



Hình 5.5. Đúc rót đổ.

Bột kim loại sau khi tạo hình sơ bộ (nén và thiêu kết) được nung đến nhiệt độ thích hợp và đưa vào khuôn rèn chính xác. Phương pháp này có thể chế tạo những chi tiết có hình dáng phức tạp hơn, chính xác hơn, cải thiện một cách rõ rệt các thuộc tính của kim loại. Có thể không cần gia công cơ khí tiếp theo hoặc có nhưng rất ít. Tiết kiệm được nhiều kim loại.

Phương pháp rèn bột có nguyên lý tác dụng lực khác hẳn các phương pháp khác. Trong tất cả các phương pháp tạo hình khác, áp lực ép lên bột tăng dần còn trong phương pháp rèn, một xung lực có tốc độ rất lớn, tác động đột ngột lên khối bột, có thể lên chặt hoàn toàn khối bột đó, mật độ ép có thể đạt 100%.

e. Đúc rót đổ (hình 5.5)

Chế tạo huyền phù của bột kim loại hoặc bột gốm trong nước pha chất không tạo bột (anginat amon) và chuẩn độ pH sao cho huyền phù có độ nhớt nhỏ nhất, sau đó rót vào khuôn xếp bằng thạch cao. Huyền phù phải có độ nhớt thấp để điền đầy khuôn tốt. Khuôn sẽ hấp phụ một ít nước của huyền phù và hình thành một lớp vỏ cứng trên bề mặt khuôn. Khi chiều dày chi tiết đã đạt yêu cầu, phần huyền phù còn lại sẽ được rót đổ ra ngoài. Tháo khuôn và đem chi tiết đi thiêu kết. Phương pháp này có nhược điểm là do hàm lượng nước trong huyền phù khá lớn nên chi tiết dễ bị co ngót khi thiêu kết.

5.3.2. Tạo hình ở trạng thái nóng

a. Ép nóng (hình 5.6)

Là sự kết hợp cả ép và thiêu kết vào một nguyên công, nhưng đôi khi cũng có thiêu kết tiếp theo để cải thiện một số tính chất nào đó của sản phẩm.

Bột kim loại đổ vào khuôn bằng gốm hoặc graphit rồi ép tại nhiệt độ thiêu kết để các hạt vật liệu liên kết lại với nhau và tăng tốc độ thiêu kết. Ép nóng làm cho sản phẩm đạt được độ bền và mật độ cao hơn so với ép nguội cộng với thiêu kết nhưng thời gian kéo dài hơn. Rất khó đảm bảo được áp suất đồng đều trong các bộ phận của sản phẩm. Phương pháp này sử dụng chủ yếu cho những sản phẩm có kích thước quá lớn không thể ép nguội và thiêu kết được.

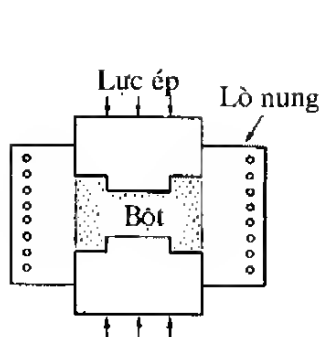
b. Ép dùn nóng

Có ba phương pháp cơ bản được sử dụng.

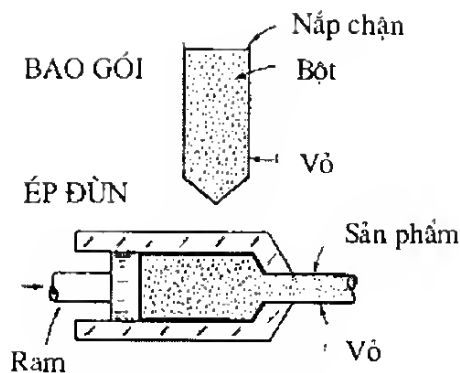
Phương pháp một: Đổ bột kim loại rời vào buống ép nóng, ép trực tiếp qua lỗ khuôn.

Phương pháp hai: Trộn bột với một tỉ lệ nhựa nhiệt dẻo nhất định rồi đem ép ở trạng thái nóng trong khuôn kín để tạo hình. Sau đó phôi ép được nung đến nhiệt độ cao trong chân không để thoát nhựa. Tiếp theo là thiêu kết để đạt cơ lý tính cuối cùng.

Phương pháp ba: Trước hết bột được ép sơ bộ, sau đó dùng lá kim loại mỏng bọc bên ngoài khối bột đó (canning) rồi đem ép dùn. Đây là phương pháp thông dụng hơn cả vì có thể bọc vỏ cho cả những vật liệu phóng xạ, vật liệu dễ phát hoả và nhiễm bẩn ngay cả trong không khí. Sau khi ép, dùng phương pháp tẩy thực để loại bỏ lớp vỏ bọc.



Hình 5.6. Ép nóng.



Hình 5.7. Ép dùn nóng.

5.4. THIÊU KẾT

5.4.1. Nguyên lý

Thiêu kết nhằm làm tăng năng lượng bề mặt của các hạt, làm cho toàn bộ khối vật liệu kết tinh lại, tạo cấu trúc mới. Trong quá trình thiêu kết, xảy ra hiện tượng thay đổi hình dáng và kích thước của phần tiếp xúc giữa các hạt vật liệu theo xu hướng tăng diện tích và thể tích phần tiếp xúc giữa các hạt và do đó hệ bị co ngót. Đồng thời với co ngót, các nguyên tử bề mặt cũng tham gia chuyển động trong quá trình thiêu kết. Số nguyên tử đi ra khỏi phần lõi của lỗ xốp bằng số nguyên tử đi vào khe của đoạn tiếp xúc và như vậy, tổng thể tích của lỗ xốp không thay đổi mà chỉ làm cầu hoá các lỗ xốp. Điểm quan trọng nữa là các hạt vật liệu cũng tái kết tinh trong quá trình thiêu kết do đã được nung đến nhiệt độ kết tinh lại. Đây là bản chất của quá trình thiêu kết. Kết quả là, sau khi thiêu kết, các hạt bột kim loại liên kết thành một khối liên tục có các lỗ xốp, tạo nên những tính chất ưu việt cho vật liệu.

5.4.2. Các phương pháp thiêu kết

a. Thiêu kết thông thường

Chi tiết sau khi ép tạo hình được đưa đi thiêu kết trong lò có nhiệt độ và môi trường thích hợp. Thông thường sau khi thiêu kết cần phải tiến hành ép chỉnh hình hoặc ép lại để đảm bảo cơ tính cho chi tiết. Nhiệt độ thiêu kết bằng $2/3 + 3/4$ nhiệt độ nóng chảy của kim loại nền (tính theo nhiệt độ Kelvin); thời gian khoảng $15 + 120$ phút. Kết tinh lại ở bề mặt xảy ra ở nhiệt độ bằng $0,3 + 0,35$ nhiệt độ nóng chảy của kim loại nền. Khi thiêu kết ở nhiệt độ khoảng $0,75 + 0,85$ nhiệt độ nóng chảy thì hiện tượng kết tinh lại có chọn lọc xảy ra rất mãnh liệt, trong các hạt có sắp xếp lại tổ chức.

Môi trường thiêu kết có thể là khí hoàn nguyên như H_2 , CO , NH_3 ; khí trung tính N_2 , He , Ar hoặc chân không.

Khi thiêu kết sản phẩm bao gồm nhiều cấu tử thì có thể xuất hiện pha lỏng. Trong trường hợp này, thành phần pha lỏng không được vượt quá 30% thể tích khối bột ép để đảm

bảo được hình dạng của sản phẩm không bị biến dạng trong quá trình thiêu kết. Do đặc điểm của bột và tính chất của vật liệu mà sẽ xảy ra hiện tượng co ngót khi thiêu kết. Thể tích co khoảng $5 \div 25\%$.

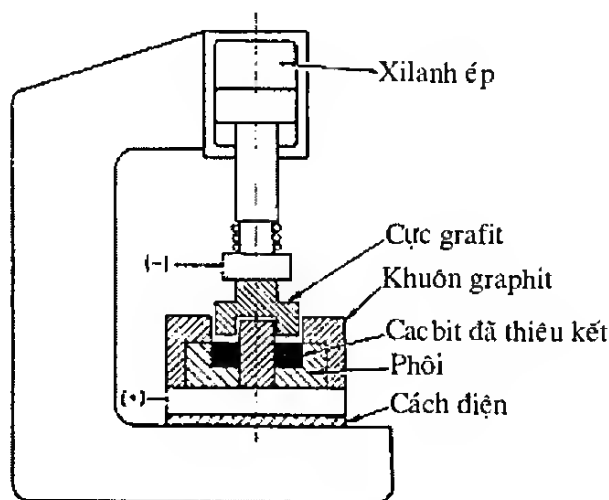
b. Thiêu kết dưới áp lực

- Ép nóng ở nhiệt độ cao tới $1500 \div 2500^{\circ}\text{C}$, trong khuôn graphit, áp lực ép 30 MPa, đạt độ sít chặt $95 \div 98\%$ thường dùng cho hợp kim cứng cacbit, borit, nitrit.

- Ép nóng ở nhiệt độ trung bình $800 \div 1100^{\circ}\text{C}$, trong khuôn kim loại chịu nhiệt, áp lực ép 200 MPa, trong môi trường bảo vệ hoặc chân không.

c. Thiêu kết dưới áp lực bằng phóng điện (hình 5.8)

Đặt bột kim loại hoặc chi tiết đã được tạo hình sơ bộ vào khuôn bằng graphit nằm giữa hai chày ép. Bản thân hai chày ép này lại chính là điện cực. Cấp điện cho điện cực đồng thời tiến hành ép mẫu. Những tia lửa đầu tiên phát ra từ điện cực sẽ loại bỏ các chất bẩn trên bề mặt hạt kim loại. Tiếp tục duy trì dòng điện khoảng 10 giây để tạo năng lượng thiêu kết các hạt. Tiếp theo có thể đem sản phẩm đi ép thủy lực để nâng cao mật độ và tính chất của chi tiết.



Hình 5.8. Thiêu kết bằng tia lửa điện.

Ngoài những phương pháp thiêu kết nói trên, còn dùng một phương pháp mới là ép nóng đẳng tĩnh. Nguyên lý của phương pháp này là, dùng khí nitơ hoặc khí argon áp suất $100 \div 200$ MPa nén lên khối bột ở $1000 \div 1500^{\circ}\text{C}$ trong vài phút. Phương pháp này chế tạo được các chi tiết không có xốp.

Một số sản phẩm kim loại bột điển hình: bạc đồng - graphit cho các loại quạt hiện nay; nắp ổ trục bằng hợp kim bột cơ sở thép nâng suất 5000 tấn bột/năm thay gang cầu của động cơ V6 hãng GMC đạt mật độ $6,6 \text{ g/cm}^3$, $\sigma_b = 45 \text{ daN/mm}^2$, 70HB.

HÀN KIM LOẠI

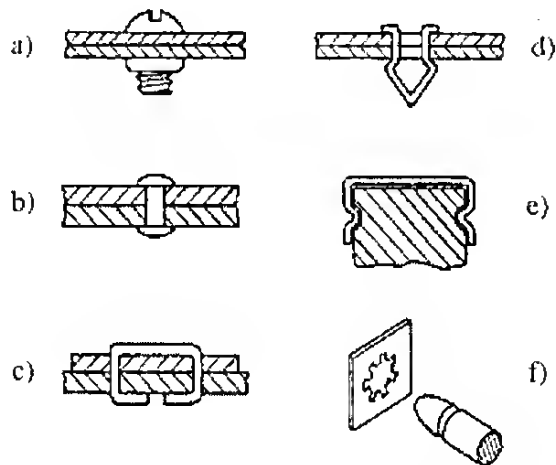
6.1. KỸ THUẬT LẮP GHÉP

Ngày nay các sản phẩm đều là kết cấu lắp ghép nối nhiều chi tiết với nhau. Lắp ghép có nhiều ưu điểm: có thể kết hợp dùng nhiều loại vật liệu một cách hợp lý, có thể sử dụng các chi tiết tiêu chuẩn để lắp lẫn, đỡ tốn kém về chế tạo đồ gá và trang thiết bị, hiệu quả kinh tế tổng hợp cao. Vấn đề là ở chỗ dùng kỹ thuật nối ghép nào trong các cách sau: phương pháp cơ, phương pháp nhiệt hay dán dính.

Phương pháp cơ: Ghép mộng ở đồ gỗ, bắt chặt cơ học bằng bulông, chốt, tán rivê, kẹp đối với kim loại. Phương pháp ghép cơ học không làm thay đổi cơ tính chi tiết nối, song cũng cần chú ý quá trình ăn mòn ở mối ghép của hai loại vật liệu khác nhau khi có chất điện ly tương ứng, ví dụ giữa nhôm và sắt.

Hình 6.1a. Các mối ghép cơ học:

- a- Ghép bằng bulông;
- b- Ghép bằng đinh tán rivê;
- c- Ghép bằng kẹp vòng;
- d- Kẹp đàn hồi;
- e- Kẹp đàn hồi mặt đầu;
- f- Kẹp vòng chống xoay.



Phương pháp nhiệt: Hàn rèn, hàn đúc và đặc biệt kỹ thuật hàn (hàn chảy và hàn rắn).

Phương pháp dán dính: Phương pháp này dùng phổ biến trong hàng không, ô tô, xây dựng. Thời cổ dùng keo động vật, thực vật gồm arabic cho đồ gỗ, dán vùng lá; nay vẫn dùng keo thiên nhiên và nhân tạo, vô cơ và hữu cơ: hồ bột, cao su, silicat, bitum. Chất lượng dán ngày một cao nhờ có nhiều họ polyme.

- Đóng rắn nhờ chất xúc tác: cyanoacrylat nhờ ẩm ở bề mặt;

- Đóng rắn nhờ nhiệt: phenol phomaldehyt, PVC...
- Đóng rắn nhờ bốc hơi dung môi: PVA nhờ bốc hơi nước; cao su nhờ bốc hơi dung môi hữu cơ;
- Đóng rắn nhờ chất đóng rắn: nhựa epoxy, urethan đóng rắn nhanh.

Nói chung nhựa dán dính có giá thành cao, tuổi thọ ngắn, nhiệt độ làm việc thấp, khi nhiệt độ cao hơn $80 + 100^{\circ}\text{C}$ thì độ bền giảm mạnh.

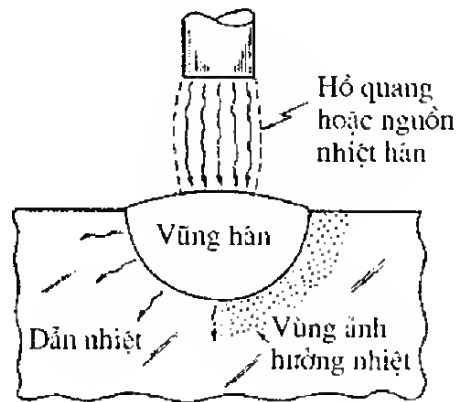
6.2. KHÁI QUÁT VỀ KỸ THUẬT HÀN

Phương pháp hàn

Phương pháp hàn là phương pháp ghép chặt không tháo được.

Vì hàn là phương pháp ghép chặt không tháo được nên để cho mối hàn liên kết tốt, trước hết phải chuẩn bị và làm sạch mối hàn.

Với lá kim loại có chiều dày nhỏ hơn 3 mm thường dùng hàn thiếc, hàn bạc, hàn đồng. Muốn mối hàn có độ bền cao thì các lá phải đặt chụm lên nhau một khoảng bằng bốn lần chiều dày, với đồng lá thì khoảng cách đó vào khoảng $2 + 2,5$ chiều dày nhưng không quá 20 mm để tránh hợp kim hàn khó chảy thấm vào bề mặt tiếp xúc. Với dán dính kim loại cũng phải được xử lý giống như trên.



Hình 6.1b. Cấu tạo mối hàn.

Với tấm kim loại dày từ 3 ÷ 12 mm: cần phải nối đầu hoặc chuẩn bị mối nối kiểu chữ V để hàn được ngấu.

Muốn dính ngấu phải làm sạch bề mặt hàn bằng cách:

- Cơ học: chải, mài giấy nhám;
- Tẩy dầu mỡ bằng dung môi;
- Khử oxyt, ngăn oxy hoá tiếp bề mặt kim loại bằng trợ dung: thuốc hàn ZnCl_2 với hàn thiếc, borax (hàn thép) với hàn đồng, trợ dung hàn với thép.

Khi hàn, nhiệt độ vùng hàn nâng lên cao rất nhanh, rồi lại được làm nguội rất nhanh bằng chính kim loại xung quanh mối hàn, tức là xảy ra hiện tượng tôi kim loại vùng hàn. Bởi vậy kim loại bị biến cứng. Mặt khác, do có chênh lệch nhiệt độ xung quanh mối hàn, sẽ làm xuất hiện ứng suất dư tại vùng hàn cũng làm cho kim loại hàn thay đổi tính chất, chủ yếu là độ cứng mối hàn.

Hàn thiếc (soldering)

Hợp kim hàn (filler) có nhiệt độ nóng chảy nhỏ hơn 450°C chảy vào khe mao dẫn. Nhiệt cung cấp là nhiệt của ngọn lửa đèn xì, mỏ hàn hơi hoặc mỏ hàn đồng (soldering iron). Dùng hàn dây đồng trong kỹ thuật điện, hàn tôn mỏng.

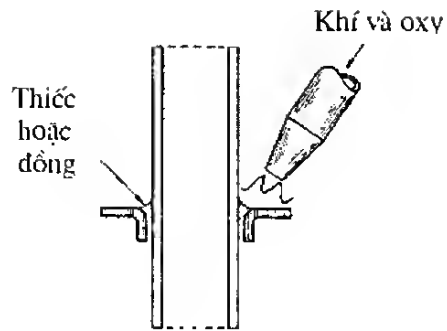
Hàn đồng (brazing)

- Hợp kim hàn có nhiệt độ chảy nhỏ hơn 450°C , trước đây thường dùng hợp kim bạc (silver solder) có pha thêm đồng và kẽm để nâng cao độ bền của hợp kim hàn, có khi thêm tới 20% Cd để hạ nhiệt độ chảy. Tuy nhiên Cd là nguyên tố nguy hiểm đối với sức khỏe con người.

- Hàn đồng thường dùng trong hàn đồ mỹ nghệ, ngày nay dùng hợp kim hàn đồng có hàm lượng nguyên tố Zn và P cao và cho độ bền tốt hơn. Dùng loại hợp kim hàn này để hàn thép (ống tube xe đạp, raccord), hàn dao hợp kim cứng...

- Với Al rất khó hàn, muốn hàn phải dùng hợp kim hàn đặc biệt.

Về nguyên tắc, phải tạo hợp kim hàn có nhiều cùng tính dễ chảy, phối hợp với việc dùng trợ dung trong quá trình hàn.



Hình 6.2. Nguyên lý hàn thiếc.

6.3. CÁC CÔNG NGHỆ HÀN (WELDING)

Có nhiều phương pháp hàn tùy thuộc vào cách phân chia. Điều quan trọng là phải dùng những nguồn năng lượng nào để có thể dễ dàng khống chế, kiểm tra được quá trình đồng thời tạo ra mối hàn chất lượng cao. Các nguồn năng lượng có thể dùng: hồ quang điện, khí cháy (oxy-axetylen, oxy-hydrogen), phản ứng hoá học phát nhiệt, chất nổ, tia laze, tia điện tử.

6.3.1. Hàn hồ quang

6.3.1.1. Khái niệm

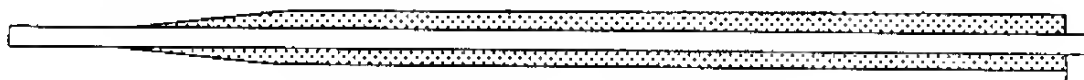
Hồ quang là hiện tượng phóng điện giữa hai điện cực trong môi trường không khí được oxy hoá. Ngọn lửa hồ quang có năng lượng rất lớn kèm theo sự phát sáng cùng các tia hồng ngoại, tia tử ngoại, tia cực tím... Cúc tia này gây bỏng da, viêm mắt, ô nhiễm môi trường xung quanh. Muốn gây hồ quang, cho que hàn (là cực thứ nhất) chạm vào vật hàn (cực thứ hai) trong khoảng 0,2 s rồi nâng que hàn lên để tạo sự phóng điện trong không khí, sau đó giữ nguyên khoảng cách 2 ÷ 5 mm để hồ quang ổn định. Phát minh này ra đời từ giữa thế kỷ 19. Ngày nay có thể dùng cả dòng điện một chiều hoặc cả dòng xoay chiều (DC và AC)

để tạo hồ quang nhiệt độ lên tới 30000°C , cao hơn cả nhiệt độ ngọn lửa oxy - gaz. Đặc điểm của ngọn lửa hồ quang khi ổn định là điện thế không phụ thuộc vào cường độ dòng điện mà phụ thuộc vào chiều dài hồ quang.

$$U = a + b.l$$

Trong đó: a - điện thế rơi trên hai cực; b - điện thế rơi trên 1 đơn vị chiều dài hồ quang; l - chiều dài hồ quang.

Điện cực hàn: Có hai loại điện cực hàn. Một là, điện cực không nóng chảy. Điện cực này chỉ có tác dụng gây hồ quang. Hai là, điện cực nóng chảy, hình 6.3 hay còn gọi là que hàn. Có hai loại que hàn, que hàn không có vỏ bọc và que hàn có vỏ bọc. Que hàn không vỏ bọc chỉ có tác dụng gây hồ quang và bổ sung kim loại cho vùng hàn, việc bảo vệ mối hàn phải dùng một thiết bị khác cung cấp, thí dụ một vòi phun khí chuyển động cùng với que hàn. Que hàn có vỏ bọc bao gồm lõi kim loại có đường kính $1 \div 6 \text{ mm}$ có thuốc bọc bên ngoài. Lõi kim loại có tác dụng gây hồ quang và bổ sung kim loại cho mối hàn.



Hình 6.3. Điện cực hàn nóng chảy (que hàn).

Thuốc bọc que hàn có tác dụng ổn định sự cháy của hồ quang, hợp kim hoá mối hàn, tạo khí và xỉ bảo vệ cho vùng hàn. Thành phần thuốc hàn thường có:

- Chất ion hoá như phốt pho, kiềm...
- Chất tạo xỉ như caolanh, borax;
- Chất tạo khí như tinh bột;
- Chất khử oxy: nhôm, các ferô hợp kim;
- Chất dính kết như thủy tinh lỏng...

7.3.1.2. Nguồn điện hàn

Điện thế hàn phải đảm bảo các yêu cầu sau đây:

- Đủ lớn để gây hồ quang nhưng không vượt quá giới hạn có thể gây nguy hiểm cho người sử dụng. Thông thường điện áp hàn khoảng $60 \div 80 \text{ V}$.

- Điện thế nguồn của máy hàn phải thay đổi nhanh phù hợp với sự thay đổi điện trở hồ quang để ổn định sự cháy của hồ quang.

- Khi dùng dòng xoay chiều thì điện thế và dòng điện phải lệch pha nhau để hồ quang không bị tắt.

- Dòng điện hàn có thể điều chỉnh phân cấp hoặc vô cấp.

6.3.1.3. Hàn hồ quang tay

Đối với phương pháp hàn này, cần xác định đường kính que hàn và cường độ dòng điện hàn... Đường kính d của que hàn phụ thuộc vào chiều dày vật hàn và tính theo công thức thực nghiệm:

$$\text{Hàn giáp mối:} \quad d = S/2 + 1$$

$$\text{Hàn góc, chữ T:} \quad d = K/2 + 2$$

Cường độ dòng điện hàn (I) phụ thuộc vào đường kính que hàn, vật liệu hàn và vị trí hàn trong không gian. Chiều dày vật hàn lớn phải tăng cường độ dòng hàn. Hàn sắp có thể dùng I lớn hơn hàn đứng hoặc hàn ngang, hàn trần dùng cường độ dòng hàn I nhỏ hơn cả.

6.3.1.4. Hàn hồ quang tự động

1. Hàn hồ quang điện cực kim loại có vỏ bọc SMAW (Shielded Metal Arc Welding):

- Que hàn kim loại là điện cực tiêu.
- Vỏ bọc que hàn có tác dụng cách điện, giúp duy trì hồ quang liên tục, tạo khí và xỉ bảo vệ, ngăn không khí oxy hoá kim loại, tinh lọc kim loại, khử oxy, tạo tổ chức mịn; có thể còn có thêm nguyên tố hợp kim, chiếm 10 ÷ 50% khối lượng kim loại.

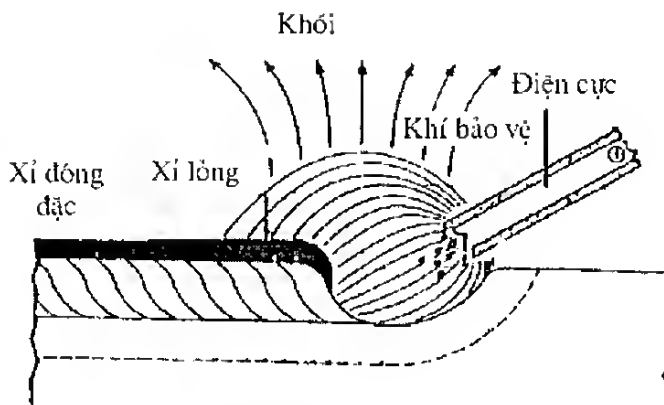
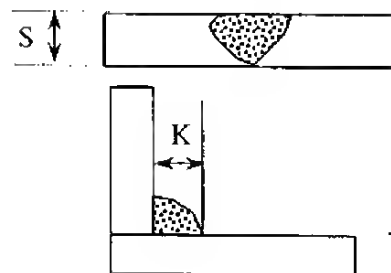
- Cường độ dòng điện hàn 50A ÷ 300A, cường độ dòng thấp thì không làm nóng chảy hết vùng hàn, cao thì phá huỷ vỏ bọc.
- Tốc độ hàn 14 ÷ 27 g/phút, với $I = 100$ A.

- Hàn tấm dày 3 ÷ 19 mm; hàn nhiều lớp.

2. Hàn hồ quang liên tục dưới lớp xỉ bảo vệ SAW (Submerged Arc Welding)

Điện cực phóng hồ quang làm chảy lòng kim loại hàn và cũng làm nóng chảy chính que hàn, bổ sung kim loại cho vùng hàn. Nhiệt của kim loại nóng chảy làm cho lớp xỉ bột phía trên vùng hàn nóng chảy và che phủ vùng hàn trong suốt thời gian hàn. Lớp kim loại lỏng đã được xỉ lỏng bảo vệ.

- Hạt trợ dung thường là CaO , SiO_2 , MnO , CaF_2 cùng với kim loại khử oxy, kim loại hợp kim hoá.

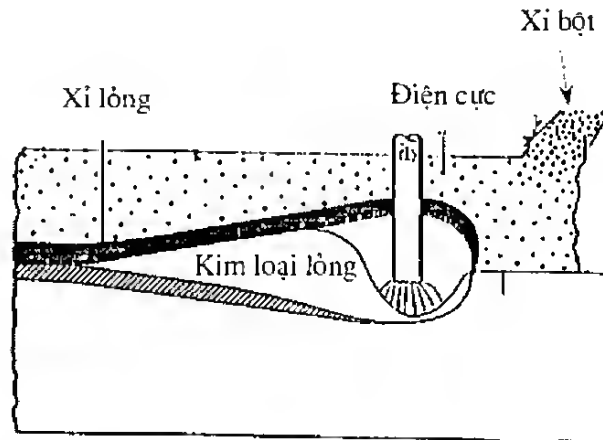


Hình 6.4. Hàn hồ quang thường.

- Điện cực dày $\varnothing 1,5 \div 10$ mm, cấp tự động với tốc độ 5 m/phút.
- Tốc độ hàn lớn gấp 4 ÷ 10 lần so với phương pháp SMAW, cường độ 300 ÷ 2000 A.

Phương pháp FCAW (flux - cored arc welding) dùng điện cực ống $\varnothing (0,5 \div 4)$, hồ quang ổn định, tiện lợi hơn.

Hình 6.5.
Hàn hồ quang dưới
lớp xỉ bảo vệ.

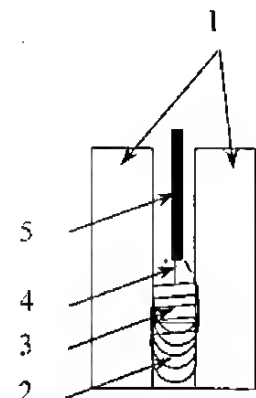


3. Hàn có khí trơ bảo vệ GMAW (Gas Metal Arc Welding)

Trong quá trình hàn, phun khí Ar, He, CO_2 ... bọc quanh cực kim loại, như vậy không cần chất trợ dung, không tạo xỉ trong quá trình hàn; thường dùng hàn kim loại có hoạt tính cao như Ti, Al. Với thép không gỉ dễ sinh rỗ xốp. Dùng khí CO_2 để bảo vệ thì rẻ hơn, dùng để hàn thép cacbon, thép hợp kim thấp (điện cực nên có chất khử oxy như Mn, Si, Al, Cr).

4. Hàn điện xỉ ESW (Electro Slag Welding)

Hai vật hàn số (1) được nối với nhau bởi mối hàn (2) do vũng hàn (2) dưới lớp xỉ (3) đông đặc. Hai bên vũng hàn có tấm chắn được làm nguội bằng nước. Hồ quang (4) làm nóng chảy điện cực (5) đồng thời với lớp xỉ (3). Giọt kim loại lỏng khi đi qua lớp xỉ sẽ được tinh luyện rồi rơi xuống vũng hàn và đông đặc. Có thể hàn tấm dày 50 ÷ 900 mm, chất lượng tốt, điện áp 40 ÷ 50 V, cường độ 600 A, tốc độ 12 ÷ 36 mm/phút. Lớp xỉ dày, xỉ dẫn điện; hồ quang êm, nhiệt do điện trở của dòng điện qua xỉ lỏng nhiệt độ 1925°C , kim loại chảy được lọc qua xỉ lỏng.



Hình 6.6. Hàn điện xỉ.

5. Điện cực không tiêu (hình 6.7a)

Nguyên lý: Mỏ hàn (2) bằng W không nóng chảy được nối với cực âm, chi tiết hàn (5) nối với cực dương của nguồn điện. Hồ quang giữa mỏ hàn và chi tiết làm nóng chảy que hàn (1), bổ sung kim loại cho mối hàn.

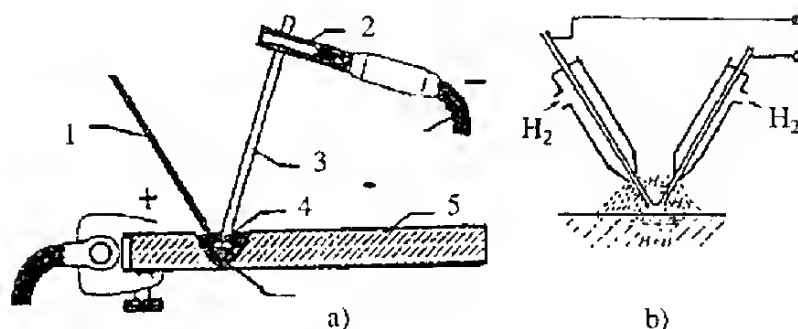
Đặc điểm: - Điện cực không bị tiêu hao trong quá trình hàn;

- Hồ quang ổn định khi dòng ổn định;

- Không cần trợ dung;

- Dây hoặc que kim loại hàn đưa vào bên cạnh và không nối điện;

- Chú ý tránh để kim loại lỏng bám vào điện cực W sẽ ngắt dòng (không liên tục).



Hình 6.7. a) Hàn điện cực không tiêu; b) hàn có khí bảo vệ.

6. Hàn hồ quang dùng điện cực Tungsten có khí trơ bảo vệ

Trước kia gọi là TIG (Tungsten Inert Gas Welding) nay gọi là GTAW (Gas Tungsten Arc Welding). Khí bảo vệ có thể là khí trơ (Ar, He) hoặc khí hoạt tính (CO, CO₂, H₂...). Điện cực hàn có thể là nóng chảy hoặc không nóng chảy. Hồ quang cháy trong môi trường khí bảo vệ tạo cho mối hàn hình thành có chất lượng cao.

7. Hàn hồ quang plasma PAW (Plasma Arc Welding)

Hàn hồ quang plasma PAW có thể đạt nhiệt độ 33000⁰C.

Plasma là trạng thái thứ tư của vật chất, bao gồm cả ion, điện tử, nguyên tử và phân tử khí trung hoà về điện. Tạo plasma bằng cách phóng hồ quang qua khe hẹp rồi phun khí qua khe hẹp đó sẽ hình thành trạng thái plasma. Cho dòng tia này tập trung chui qua lỗ nhỏ, tạo thành chùm tia gia công.

- Súng plasma công suất nhỏ cỡ 20 ÷ 150 kW, dùng để phun, cắt.

- Plasma nay đã được tự động hoá cao, điều khiển bằng máy tính, dùng trong luyện kim, sản xuất TiO₂, C₂H₂, thổi vào mắt gió lò cao.

Đặc điểm hàn plasma:

- tập trung năng lượng tốt, mối hàn hẹp, sâu;

- hồ quang ổn định, cường độ cỡ 100 A;

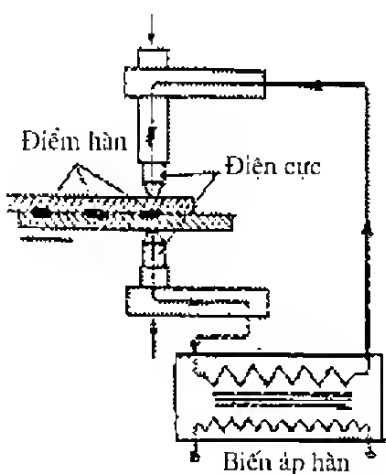
- ít nứt, tốc độ hàn cao, khoảng 120 ÷ 1000 mm/phút.

6.3.2. Hàn điện trở

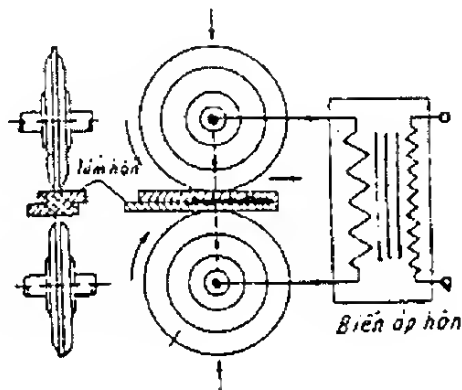
Hàn điện trở dùng cho tấm, lá kim loại. Nhiệt tạo ra do điện trở ở chỗ tiếp xúc. Thời gian hàn ngắn, điện áp thấp, cường độ dòng cao, có thêm lực ép sau khi xung điện đã làm kim loại dính nhau. Hàn lá thép là chính. Hàn lá nhôm cần cường độ dòng điện cao, nên cực bị mòn quá nhanh

1. Hàn điểm (Spot Welding)

Nguyên lý: Các chi tiết hàn được ghép chồng lên nhau, dùng hai điện cực nung nóng điểm hàn, dùng lực ép chặt các tấm hàn lại với nhau theo từng điểm. Hai điện cực có thể bố trí về hai phía như hình 6.8 nhưng cũng có thể bố trí về cùng một phía. Nếu hai cực nằm cùng một phía thì mỗi lần hàn, hàn được hai điểm. Cực hàn chế tạo bằng vật liệu dẫn điện, chịu nhiệt, có độ bền cao và phải có bộ phận làm nguội điện cực.



Hình 6.8. Hàn điểm.



Hình 6.9. Hàn đường.

2. Hàn đường (Seam Welding)

Nguyên lý: Điện cực hình đĩa quay liên tục, vừa nung nóng vừa ép vật hàn lại với nhau để tạo thành đường hàn kín. Có thể hàn những tấm mỏng (tổng chiều dày cỡ 4 mm) hoặc dùng hàn những chi tiết kín khí như hàn tủ lạnh, hàn ống.

6.3.3. Hàn hơi

Nguyên lý

Hàn khí là phương pháp hàn dùng nguồn nhiệt sinh ra bởi hỗn hợp khí cháy khi tác dụng với oxy để nung nóng mối hàn đến nhiệt độ nóng chảy. Thường dùng hàn các vật mỏng, dễ nóng chảy.

Đặc điểm

- Ngọn lửa hàn hơi không tập trung, nhiệt độ ngọn lửa thấp hơn hồ quang.
- Dùng nung cục bộ kết hợp với hàn.
- Dùng cho hàn brazing, hàn vật mỏng, nhiệt độ thấp, tránh được nứt.

Khí hàn

- Khí ga cho hàn đồ kim hoàn.
- Khí cháy có thể dùng khí than đá, hydro, mêtan, CH_4 , C_6H_6 , axêtylen... trong đó khí axêtylen được dùng rộng rãi nhất. Khí này khi cháy cho nhiệt lượng khoảng 11470 cal/m^3 và nhiệt độ có thể đạt tới 3150°C .
- Khí hydro $\text{H}_2 + \text{O}_2$ dùng khí hàn Pb, Al, Mg.

Tính chất của ngọn lửa hàn phụ thuộc vào tỉ lệ pha trộn giữa khí cháy và oxy.

Thí dụ hàn bằng khí oxyaxetylen. Phụ thuộc tỉ lệ $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = m$, có ba loại ngọn lửa hàn:

+ Ngọn lửa bình thường: $m = 1,1 + 1,2$. Ngọn lửa gồm ba vùng rõ rệt, vùng nhân hình búp đa màu trắng, nhiệt độ thấp, không thể dùng để hàn được. Tiếp theo là vùng công tác màu xanh lam. Vùng này có nhiệt độ cao nhất, sản phẩm cháy gồm khí CO và H_2 , hay còn gọi là vùng hoàn nguyên vì ở đây có phản ứng cháy: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Q}$. Vùng ngoài cùng là vùng cháy hoàn toàn, là đuôi ngọn lửa, màu nâu sẫm, nhiệt độ thấp, không dùng để hàn được.

+ Ngọn lửa oxy hoá: $m > 1,2$. Đây là ngọn lửa thừa oxy, dùng hàn đồng và hợp kim đồng.

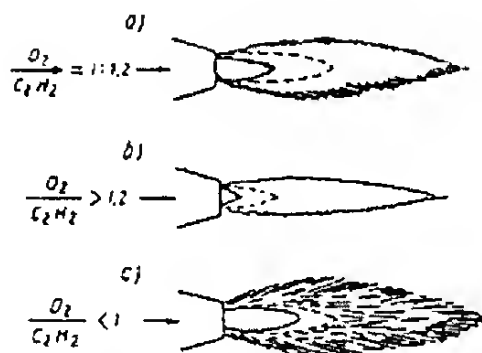
+ Ngọn lửa cacbon hoá: $m < 1,1$. Loại ngọn lửa này dùng để hàn gang hoặc thép cacbon cao.

Chế độ hàn khí

+ Khác với hàn hồ quang, hàn khí chia thành hai phương pháp:

- Hàn phải: là phương pháp hàn mà que hàn và mỏ hàn di chuyển từ trái qua phải, mỏ hàn đi trước, que hàn đi sau. Do ngọn lửa hàn hướng vào mối hàn nên nhiệt lượng tập trung, có thể hàn được các tấm dày và vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao. Tuy nhiên, do ngọn lửa che lấp mối hàn nên khó điều chỉnh mối hàn.

- Hàn trái: là phương pháp hàn mà mỏ hàn và que hàn dịch chuyển từ phải qua trái, que hàn đi trước, mỏ hàn đi sau, ngọn lửa hướng về phía chưa hàn do đó nhiệt lượng bị phân tán ra vùng xung quanh. Thường dùng hàn tấm mỏng, vật liệu có nhiệt độ nóng chảy thấp. Phương pháp này rất dễ điều chỉnh mối hàn.



Hình 6.10. Cấu tạo ngọn lửa hàn.

+ Đường kính d của que hàn và vật liệu bổ sung cho mỗi hàn thường chọn giống vật liệu tấm hàn và được tính theo kinh nghiệm:

$$d = S/2 \quad \text{đối với hàn phải;}$$

$$d = S/2 + 1 \quad \text{đối với hàn trái.}$$

+ Góc nghiêng của mỏ hàn phụ thuộc chiều dày vật hàn, chiều dày càng lớn, góc nghiêng so với mặt ngang càng tăng.

Hàn thép không dùng trợ dung, hàn kim loại màu thì phải dùng trợ dung để bảo vệ mối hàn.

6.3.4. Các phương pháp hàn nóng chảy khác

1. Hàn laze - LBW (Laser Beam Welding)

Laze là ánh sáng phát ra trong quá trình khuếch đại tia bức xạ kích thích điện tử. Khi dùng tia laze để hàn, mối hàn bền, mảnh, tỉ lệ (chiều sâu / bề ngang) mối hàn rất nhỏ chỉ khoảng $4 \div 10$. Tốc độ hàn cao, có thể đạt từ 2,5 m/phút tới 80 m/phút với kim loại mỏng. Dùng cho kỹ thuật điện tử và cho các loại vật liệu như thép, chì, gốm..

Khi chiếu tia laze vào chỗ hàn, chùm tia laze tập trung ở một điểm xuyên sâu vào kim loại làm kim loại bốc hơi, tạo giếng sâu kim loại lỏng bao quanh cột hơi kim loại.

Dùng laze năng lượng thấp phát bởi rubis (corindon) hoặc hồng ngọc lục (Y - Al).

Ưu điểm của hàn laze so với hàn tia điện tử:

- Công nghệ đơn giản hơn vì tia laze truyền qua không khí, không cần chân không như hàn tia điện tử;

- Không tạo tia X nên ít gây nguy hiểm cho sức khỏe con người;

- Chất lượng mối hàn cao như nhau.

Chú ý: Do tia laze có khả năng tập trung năng lượng cao nên không được chiếu trực tiếp vào cơ thể con người, rất dễ gây nguy hiểm đối với mắt và da.

2. Hàn tia điện tử EBW (Electron Beam Welding)

Dùng nguồn nhiệt của electron tăng tốc bởi điện trường đạt tốc độ cực cao (tốc độ càng cao càng đâm sâu) và tụ thành tia mảnh nhờ trường tĩnh điện hoặc điện từ. Máy có công suất cỡ 100 kW. Điện áp từ $5 \div 6$ kV, có khi lên tới $100 \div 200$ kV. Có thể hàn từ giấy kim loại tới vật dày 150 mm (dày hơn LBW).

Trong chân không cao, có thể hàn vật có chiều dày $0,1 \div 0,01$ μm ;

Trong chân không vừa, có thể hàn được vật dày $50 \div 300$ μm .

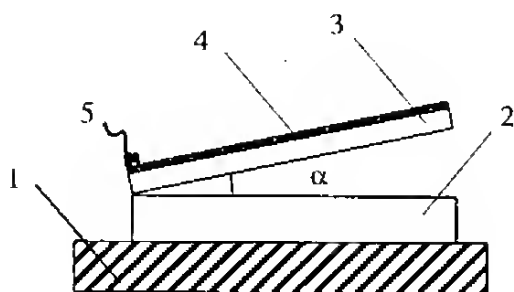
Không dùng chân không mà dùng khí trơ hoặc không khí thì chỉ hàn được vật dày vì khi đó tia sẽ mất năng lượng do điện tử va đập vào nguyên tử khí.

Cả hai phương pháp LBW và EBW dùng trong kỹ thuật hàng không, tên lửa, nguyên tử, vi mạch, bánh răng và trục ô tô.

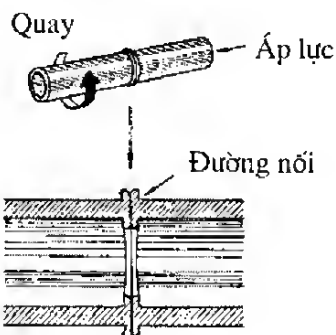
3. Các phương pháp hàn nguội khác

Hàn nổ (hình 6.11)

Nguyên lý: vật hàn (2) đặt trên giá (1), ngòi nổ (5) và thuốc nổ (4) rải đều trên tấm hàn (3) nghiêng một góc α so với vật hàn. Thuốc nổ cháy theo chiều trái sang phải với tốc độ rất nhanh, ép tấm hàn xuống vật hàn, năng lượng va đập và thẩm thấu sẽ tạo nên mối hàn. Diện tích hàn có thể lớn tới 6×2 m. Dưới áp suất lớn, bề mặt kim loại tiếp xúc tạo dính dán các nguyên tử.



Hình 6.11. Hàn nổ.



Hình 6.12. Hàn ma sát.

Áp suất nén tức thời có thể đạt tới nhiều triệu N/m^2 , tốc độ truyền nổ $2400 \div 3600$ m/s. Có thể hàn Al với thép, Ti với thép (ở tàu Apollo). Trong mối hàn thường tạo intermetallic giòn ở nhiệt độ cao cho nên vật liệu cần có độ dẻo, những vật liệu quá giòn không nên dùng phương pháp này.

Hàn ma sát (Friction welding, Inertia welding)

Nguyên lý (hình 6.12): một chi tiết cố định, chi tiết cần hàn thì quay đồng thời tiếp xúc với chi tiết cố định, ma sát sẽ có tác dụng tạo nhiệt, loại bỏ oxyt và làm mất nhấp nhô ở bề mặt tiếp xúc. Khi nhiệt độ đủ cao thì dùng đột ngột và ép hai chi tiết lại với nhau, sẽ có sự hàn dính đều ở mọi chỗ.

Dùng để hàn ống tới $\varnothing 250$, thanh cỡ $\varnothing 100$; tốc độ quay dài 900 m/phút. Hàn trực tiếp thép mềm vào mũi khoan thép gió, hàn đồng vào nhôm.

Cán lặn (cán nguội hoặc nóng ở nhiệt độ $= 0,5$ nhiệt độ rèn)

Dùng hàn dính lá Al vào hợp kim Al.

Hai bề mặt vật liệu tiếp xúc nếu chịu biến dạng (đập búa hoặc va đập tốc độ cao bằng lực điện từ tạo bởi dòng lớn trong cuộn cảm, nổ, ép nguội...) thì oxyt ở bề mặt rạn vỡ và để lộ kim loại sạch để hàn dính vào nhau.

Tán bằng búa khi làm hàng tam khí, nạm lá vàng, bạc ở đồ đồng.

Hàn siêu âm

Hàn siêu âm ở tần số $10 \div 75$ kHz.

Rung động với tần số cao ở bề mặt tiếp xúc sẽ phá vỡ màng oxyt và tăng nhiệt độ do ma sát. Sau đó tiến hành ép hai chi tiết lại với nhau sẽ tạo sự hàn dính. Dùng cho chi tiết nhỏ bằng kim loại và polyme.

Hàn dính nhiệt áp

Dây đồng được nung nóng 200°C bằng điện trở của đầu ép dốt nóng theo nguyên lý điện trở hoặc dốt chảy đầu dây bằng lửa H_2 .

Hàn dính khuếch tán (Diffusion Bonding)

Nguyên lý: Hai bề mặt hàn được làm sạch và ép chặt lại với nhau đồng thời nung nóng vật hàn. Quá trình khuếch tán ở trạng thái rắn sẽ tạo nên mối hàn. Trong vũ trụ, các bề mặt thật sạch khi áp sát vào nhau không cần áp suất cũng hàn dính (cold bonding)

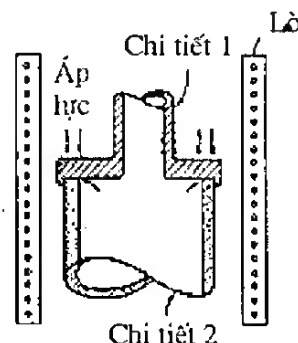
Nhôm nếu được loại bỏ lớp oxyt trên bề mặt, các hợp kim Cu, Ni, Be, Ta, Ti, Zn, những kim loại hoạt, khi ép lâu ở nhiệt độ cao (thí dụ Al $450 \div 500^{\circ}\text{C}$ trong 4 giờ) sẽ có khuếch tán làm mất mặt phân cách, tạo tinh giới mới hình thành nên sự hàn dính không chảy của kim loại. Giữa các mặt tiếp xúc có thể có lá kim loại trung gian hoặc được kích hoạt ở dạng mạ điện hoặc phủ bằng phương pháp bốc hơi để tăng khả năng khuếch tán.

Những vấn đề chất lượng hàn:

- Vùng quanh mối hàn bị nung nóng sẽ hoá rắn, dòn khi bị làm nguội nhanh;
- Có ứng suất và biến dạng dư ở vật hàn (cần ủ 650°C rồi để nguội chậm);
- Ngủi nhanh sẽ tạo nên hạt mịn, không thiên tích;
- Có nút nóng ở mối hàn;
 - Cần tránh và không động vào vật hàn làm vật hàn biến dạng lúc đông đặc;
 - Thêm Mn để kết hợp với S ở thép;
 - Chú ý tới thiết kế và trình tự hàn;
- Không có rỗ co ngót; có thể có bọt khí do C tác dụng với oxy trong thép, khí trơ.

6.3.5. Cát kim loại

Nguyên lý: Dùng nhiệt của ngọn lửa khi hoặc hồ quang làm nóng chảy kim loại cần cắt. Bản thân khí cắt hoặc hồ quang sẽ thổi bật phần kim loại đã nóng chảy ra khỏi vùng cắt. Có thể cắt được mạch kín hoặc hở, đường cắt phức tạp, cắt được vật có chiều dày lớn.



Hình 6.13. Hàn khuếch tán.

Cắt bằng mỏ cắt khi không cần chính xác về kích thước.

Có thể cắt thủ công hoặc cắt tự động.

Cắt oxy

Dùng cắt thép mềm: cắt tấm 25,4 mm; tốc độ 46 cm/phút. Lỗ oxy \varnothing 1,51 mm, áp suất khí oxy khoảng 240 kPa, lượng tiêu tốn 4, 25 m³/h.

Để có thể cắt kim loại bằng khí cần phải có những điều kiện sau đây:

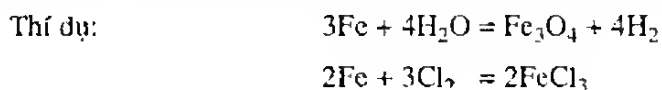
- Nhiệt độ nóng chảy của oxyt nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của kim loại tạo ra nó;
- Các phản ứng xảy ra trong quá trình cắt phải sinh nhiệt để duy trì quá trình cắt;
- Độ dẫn nhiệt của kim loại vật cắt nhỏ;
- Độ chảy loãng của oxyt cao.

Như vậy không phải kim loại nào cũng cắt được dễ dàng. Với thép hợp kim cao, thép không gỉ phải dùng phương pháp đặc biệt có phun trợ dung hoặc bột Fe lẫn trong oxy tạo oxyt Fe làm giảm nhiệt độ chảy của xỉ.

ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

Định nghĩa: Ăn mòn là sự phá hoại các tính chất lý học, hoá học, cơ học và hình dáng của chi tiết; chủ yếu là thay đổi trạng thái oxy hoá của kim loại, oxýt, bán dẫn. Căn cứ vào môi trường và cơ chế của sự ăn mòn kim loại, người ta phân thành hai loại chính, ăn mòn hoá học và ăn mòn điện hoá.

Ăn mòn hoá học là sự phá huỷ kim loại do kim loại phản ứng hoá học với các chất khí hoặc hơi nước. Bản chất của ăn mòn hoá học là quá trình oxy hoá - khử trong đó các electron của kim loại được chuyển trực tiếp sang môi trường tác dụng.



Ăn mòn điện hoá là sự phá huỷ kim loại do kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện ly và tạo nên dòng điện ăn mòn.

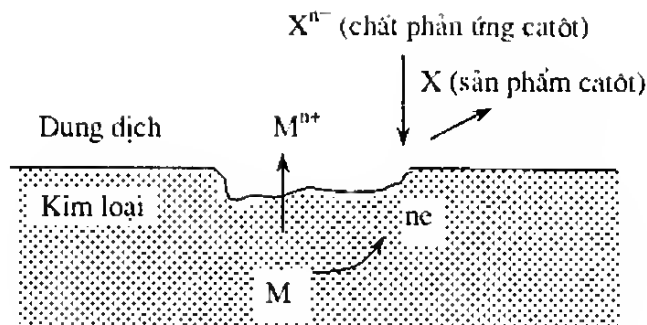
Trong các lĩnh vực như: điện hoá, luyện kim, vật lý, hoá học và sinh học đều liên quan đến quá trình ăn mòn. Ăn mòn gây tổn thất tới 4% tổng giá trị sản phẩm GDP của thế giới. Số tiền này chỉ dùng để mua sắm các thiết bị thay thế mới và chi cho việc bảo vệ kim loại, chống ăn mòn. Ngoài ra, ăn mòn kim loại còn gây hậu quả gián tiếp là giảm giá trị sản phẩm, ô nhiễm môi trường.

Những lĩnh vực quan tâm đặc biệt tới ăn mòn là lò phản ứng hạt nhân, thiết bị điện tử dùng màng mỏng, vật liệu từ, vật liệu quang, bán dẫn...; ống dẫn của các bể chứa ngầm; thiết bị xử lý nước, nhà máy điện, nhà máy lọc dầu, đường ống dẫn dầu...

Lưu ý: Ăn mòn xảy ra nhanh ở môi trường ẩm; ăn mòn khó xảy ra ở nơi khô ráo. Điều này thể hiện là ô tô ở châu Phi bền lâu hơn châu Âu. Ở châu Phi, vết xước kim loại vẫn sáng bóng và sau vài tháng vẫn không bị gỉ. Cơ chế ăn mòn chủ yếu là ăn mòn điện hoá trong dung dịch chứa cả ion (+) và ion (-). Thí dụ, không khí có chứa muối ở gần biển; không khí có H_2SO_4 loãng khi mưa axit sẽ hình thành *dung dịch điện ly có oxy hoà tan*. Ở nhiệt độ cao cả kim loại, vật liệu gốm (ceramic) và cả polyme đều bị huỷ hoại do phản ứng với oxy; ngoài ra, chúng còn bị phá huỷ do bức xạ và vi sinh vật.

Giáo trình này sẽ giới thiệu kỹ quá trình ăn mòn điện hoá.

7.1. CƠ CHẾ ẪN MÒN ĐIỆN HOÁ



Hình 7.1. Cơ chế ăn mòn.

Khi một kim loại M tiếp xúc với dung dịch điện ly, sẽ có hai quá trình xảy ra:

Phản ứng *anôt*: (oxy hoá) $M \rightarrow M^{n+} + ne$

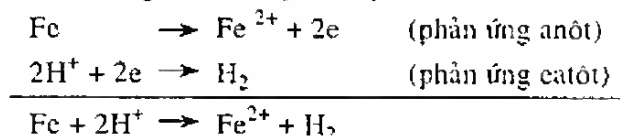
Phản ứng *catôt*: (hoàn nguyên hoặc khử) $X^{n-} + ne \rightarrow X$

7.1.1. Các phản ứng điện hoá

a. Không oxy

Trong môi trường axit ($pH < 7$)

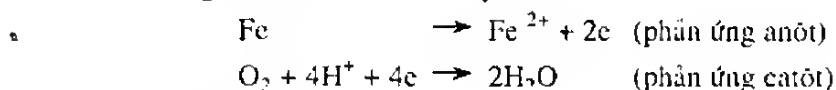
Thí dụ: sắt trong môi trường axit không có oxy hoà tan:



b. Có oxy

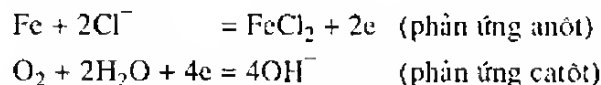
• Môi trường axit ($pH < 7$)

Ví dụ: sắt trong nước chứa axit có oxy hoà tan.



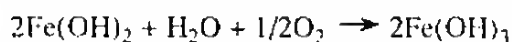
• Môi trường kiềm ($pH > 7$)

Thí dụ, sắt trong môi trường trung tính, thoáng khí như nước biển:



Sản phẩm cuối cùng: $2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$

Hydroxyt sắt hai dễ lắng đọng, không bền, dễ bị oxy hoá thành hydroxyt sắt ba:



Hydroxyt sắt ba dễ dàng mất một ít nước để tạo thành lớp oxyt xốp không ổn định có công thức: $xFeO.yFe_2O_3.H_2O$.

Sắt rất dễ bị ăn mòn vì Fe là điện cực kép, tại đó có cả hai phản ứng anôt và catôt.

c. Hoàn nguyên ion kim loại



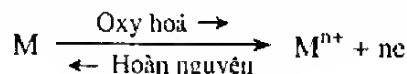
Một thí dụ thực tế là sự ăn mòn của gang, thép trong không khí ẩm. Trong trường hợp này, các tinh thể Fe đóng vai trò catốt còn C là anốt. Ở cực âm, Fe bị oxy hoá thành Fe^{2+} và tan vào dung dịch điện ly trong đó đã có một ít oxy và chúng lại tiếp tục bị oxy hoá thành Fe^{3+} . Nếu trong hơi nước có oxy hoà tan, ở cực dương sẽ có phản ứng $2H_2O + O_2 + 4e = 4(OH)^-$. Không có oxy hoà tan trong hơi nước thì dương cực có phản ứng $2H^+ + 2e = H_2 \uparrow$. Các tinh thể Fe bị ăn mòn lần lượt từ ngoài vào trong. Sau một thời gian tiếp xúc với không khí ẩm, vật bằng gang thép sẽ bị ăn mòn hết.

Như vậy, trong môi trường điện ly, nếu có mặt nguyên tố khác anốt hơn sắt, sắt sẽ bị ăn mòn. Nếu có mặt các nguyên tố catốt hơn sắt thì sắt không bị ăn mòn. Thí dụ, sắt bị ăn mòn khi có mặt Cu, nhưng không bị ăn mòn khi có mặt Al.

7.1.2. Xu thế ăn mòn

7.1.2.1. Điện thế điện cực

Nhúng kim loại M trong dung dịch điện ly chứa ion M^{n+} , luôn luôn có phản ứng cân bằng giữa kim loại và dung dịch, không xảy ra hiện tượng ăn mòn.



Như vậy, kim loại là điện cực thuận nghịch. Trong dung dịch, trên bề mặt kim loại có lớp ion kép, tại vùng này nồng độ ion dày đặc và cao hơn chỗ khác trong dung dịch điện ly.

Ở điện cực thuận nghịch có điện thế cân bằng diễn tả bằng biểu thức Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log M^+$$

Trong đó: E_0 - điện thế chuẩn (25°C , $a = 1\text{mol/l}$); R - hằng số chất khí; F - hằng số Faraday.

Cần xét và so sánh điện thế cân bằng của các kim loại mới biết được tính ổn định nhiệt động của các kim loại và đánh giá được xu thế ăn mòn của chúng.

Thông thường, để đo thế điện cực của kim loại phải dùng cách đo so sánh, quy ước điện thế của phản ứng $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ bằng 0 để làm chuẩn. Cho nên, nếu nói rằng, điện thế so sánh giữa Fe và Cu là 0,78 V thì có nghĩa là:

$$E = 0,78 \text{ V} = E_{H/Cu} - E_{H/Fe}$$

Nếu nồng độ ion Cu^{2+} và Fe^{2+} khác 1 M thì tính theo Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Bảng số liệu điện thế chuẩn của cân bằng oxy hoá - khử ở 25⁰C nêu trên chỉ cho biết xu thế ăn mòn; còn trong thực tế, để xảy ra ăn mòn còn phải có dòng điện tử chạy phía ngoài và dòng ion chạy trong chất điện ly giữa hai cực (pin galvanic).

Tất cả các kim loại có điện thế thấp hơn điện thế của hydro sẽ bị ăn mòn trong axit (không oxy) để giải phóng khí H₂ bay ra. Đặc biệt, Cu có thế điện cực cao hơn thế điện cực của H nên không bị ăn mòn; nhưng nếu trong môi trường axit có oxy thì Cu cũng sẽ bị ăn mòn.

Bảng 7.1. Thế điện cực của các kim loại

Kim loại	Phản ứng điện cực	E ⁰ , V
Au	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$	1,5
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	1,23
Pt	Pt	1,20
Pd	Pd	0,99
Ag	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	0,80
	$O_2 + 4H^{+} + e^{-} \rightarrow 4 OH^{-}$	0,40
Cu	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0,34
Thoát H ₂	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0,00
Pb	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,13
Sn	Sn ²	-0,14
Ni	Ni ²⁺	-0,25
Co	Co ²⁺	-0,28
Cd	Cd ²⁺	-0,40
Fe	Fe ²⁺	-0,44
Cr	Cr ³⁺	-0,74
Zn	Zn ²⁺	-0,76
Mn	Mn ²⁺	-1,63
Ti	Ti ²⁺	-1,63
Al	Al ³⁺	-1,66
Mg	Mg ²⁺	-2,37
Na	Na ⁺	-2,71

Tuy nhiên trong thực tế vẫn dùng nhiều kim loại đứng sau hydro để mạ bảo vệ. Điều này còn nhiều cơ chế phức tạp khác sẽ được trình bày ở những phần tiếp theo.

Khi nghiên cứu ăn mòn kim loại cũng cần phải xét tốc độ ăn mòn. Tốc độ ăn mòn là đại lượng không phụ thuộc mức chênh điện thế giữa catốt và anốt mà chủ yếu phụ thuộc vào

dòng ăn mòn i_{am} . Dòng ăn mòn thường là hàm của thời gian: $i = f(\tau)$.

Lượng kim loại mất mát vì ăn mòn m (g) của anốt kim loại (có khối lượng nguyên tử A) tính theo định luật Faraday:

$$m = \frac{A i_{am} \tau}{nF} ; \text{ g}$$

7.1.2.2. Đánh giá ăn mòn

- Đánh giá theo trọng lượng: số gam kim loại bị ăn mòn trên 1 đơn vị diện tích trong 1 ngày.

$$G (\text{mg/dm}^2.\text{ngày}) = \frac{m_1 - m_2}{S\tau}$$

- Chiều dày bị ăn mòn xâm nhập: Chiều dày kim loại bị ăn mòn tính theo năm.

$S < 0,125 \text{ mm / năm}$: kim loại rất bền;

$= 1,125 \div 1,25 \text{ mm / năm}$: đạt yêu cầu chống ăn mòn;

$> 1,25 \text{ mm / năm}$: không đạt yêu cầu.

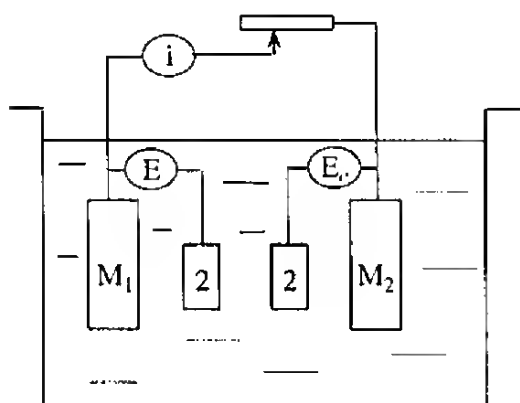
Thí dụ: thép trong nước biển bị ăn mòn $0,15 \text{ mm/năm}$; $33 \text{ mg/dm}^2/\text{ngày}$ khi có dòng điện $1,3 \text{ mA/dm}^2$.

7.1.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến điện thế ăn mòn và dòng điện ăn mòn

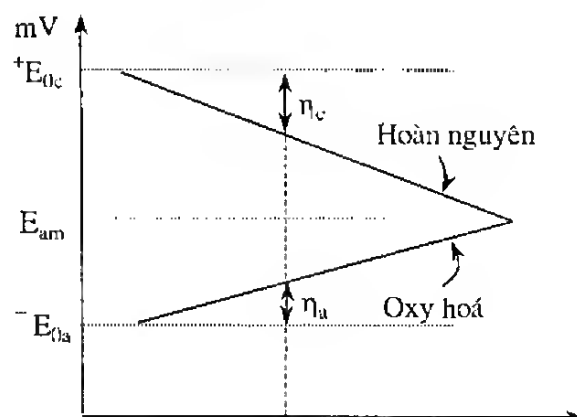
a. Đường phân cực và quá thế η

Điện thế cho ở bảng 7.1 là kết quả đo khi mạch hở, nghĩa là dòng ăn mòn bằng không. Khi mạch kín, điện thế catốt $E_{catốt}$ giảm, điện thế anốt $E_{anốt}$ tăng, tạo nên quá thế η .

Lưu ý rằng, phải có quá thế mới có phản ứng ăn mòn. Khi điện trở của dung dịch rất nhỏ ($R = 0$) thì dòng ăn mòn $i_{an\text{--}mòn}$ khá lớn.



Hình 7.2. Nguyên lý đo phân cực anốt-catốt
(2) điện cực chuẩn hydro.



Hình 7.3. Cân bằng điện thế catốt-anốt.

Phản cực là sự di chuyển điện thế khỏi vị trí cân bằng khi có dòng đi qua. Mức độ xê dịch đó gọi là quá thế. Khi nối mạch, xuất hiện dòng điện trong mạch và dung dịch sẽ đạt trạng thái cân bằng giữa điện thế catốt và anốt. Xuất hiện điện thế ăn mòn E_{am} và tương ứng là dòng ăn mòn i_{am} .

b. Thụ động hoá

Năm 1835 Faraday phát hiện ra rằng, nhúng Fe trong HNO_3 đặc sẽ có phản ứng tạo H_2 bay hơi nhanh rồi ngừng. Tiếp tục đem nhúng miếng sắt này trong axit loãng thì Fe không tan nữa vì bên ngoài miếng sắt đã hình thành một lớp màng gọi là màng thụ động. Nếu phá huỷ lớp màng thụ động thì Fe lại tiếp tục bị ăn mòn. Tuy nhiên, không thể dùng hiện tượng này để chống ăn mòn cho thép vì sắt chỉ bị thụ động trong trường hợp rất đặc biệt.

Nhưng thép inox, hợp kim Ni và Cr (inconel), hợp kim Co, hợp kim Cr (stellit), hợp kim Ti có tính thụ động tốt do tạo được lớp hợp chất chứa oxyt, hydroxyt mỏng cỡ nm trên bề mặt. Các kim loại Ti, Nb, Ta có lớp thụ động là lớp oxyt dày. Thực tế, nhiều kim loại và hợp kim có tính thụ động làm tốc độ ăn mòn giảm đi nhiều, nhỏ hơn 0,001 mm / năm.

c. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự ăn mòn

1. Thông số luyện kim và tạo hình, môi trường và điều kiện sử dụng

- Tỷ lệ diện tích bề mặt catốt và anốt:

Khi tỉ lệ $S_c / S_a = 1$, dòng ăn mòn bằng nhau, ăn mòn xảy ra theo qui luật chung, nghĩa là anốt bị ăn mòn. Khi diện tích bề mặt catốt gấp 10 lần diện tích bề mặt anốt thì anốt bị ăn mòn tăng gấp 10; diện tích catốt nhỏ bằng một nửa diện tích anốt thì độ ăn mòn chỉ bằng một nửa ban đầu.

Thí dụ: Trong kết cấu bắt chặt bằng vít thì vít có diện tích tiếp xúc rất nhỏ so với diện tích toàn bộ kết cấu. Vít có bị ăn mòn hay không còn phụ thuộc vào việc nó đóng vai trò anốt hay catốt trong quá trình ăn mòn.

Vít bằng Al trong kết cấu thép inox thì sau khoảng hai năm vít sẽ bị mòn hết vì Al anốt hơn Fe. Ngược lại, vít bằng thép inox trong kết cấu Al thì vít không bị ăn mòn.

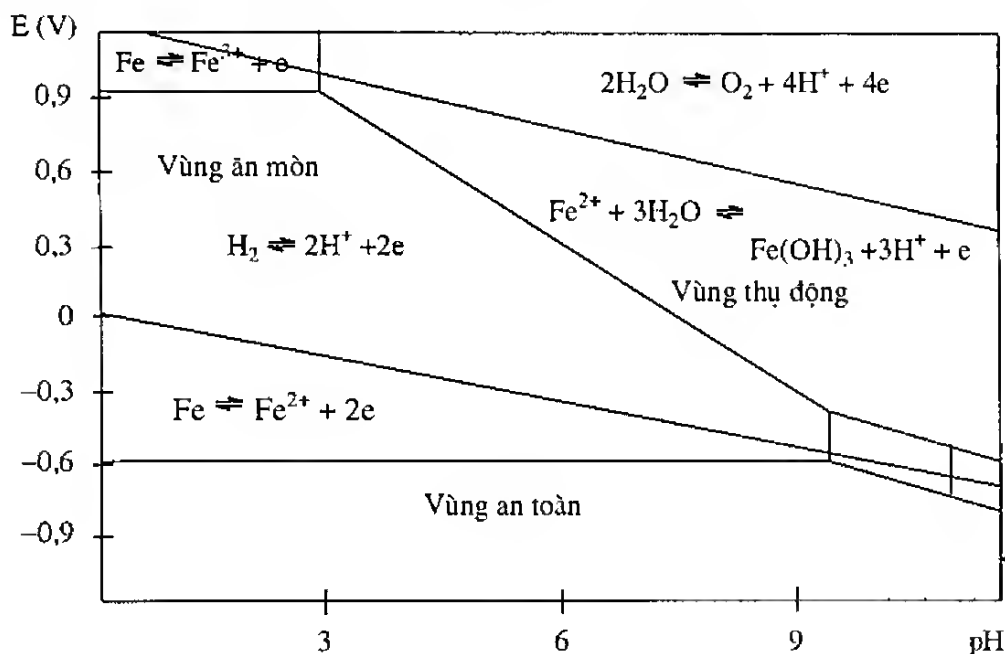
- Kim loại và hợp kim không đồng nhất sẽ tạo ra các vi pin, trong đó biên giới hạt là anốt, tâm hạt là catốt, kim loại bị ăn mòn nhanh. Trong hợp kim nhiều pha, các pha thường có điện thế khác nhau cũng rất dễ gây hiện tượng ăn mòn. Thí dụ trong gang, ferit anốt hơn xementit, nên khi bị ăn mòn, nền peclit biến mất chỉ còn lưới xốp graphit. Hợp kim đưa 4,5% Cu, khi tôi có khả năng chống ăn mòn khá tốt; nếu đem hoá già có tạo pha $CuAl_2$ thì hợp kim dễ bị ăn mòn hơn do có sự chênh lệch về điện thế giữa các pha có mặt trong hợp kim.

- Vùng bị biến cứng và vùng có ứng suất dư là vùng anốt hơn nên dễ bị ăn mòn. Về ăn mòn dưới ứng suất thì đồng thau rất nhạy cảm với NH_3 ; thép inox nhạy cảm với ion Cl^- .

2. Về môi trường ăn mòn

Thường xét các yếu tố sau:

- Ảnh hưởng của độ pH thông qua giản đồ Pourbaix. Đây là giản đồ biểu thị điện thế cân bằng của kim loại ở trong dung dịch ở các điều kiện khác nhau. Trên hình 7.4 là đồ thị biểu hiện điện thế cân bằng của điện cực Fe trong dung dịch khi độ pH thay đổi.



Hình 7.4. Giản đồ Pourbaix của Fe.

- Khả năng oxy hoá: môi trường có khả năng oxy hoá càng cao, kim loại bị ăn mòn càng mạnh.
- Độ dẫn điện: vật liệu có tính dẫn điện kém sẽ giảm tính chống ăn mòn.
- Nhiệt độ: tăng nhiệt độ thì tăng tốc độ ăn mòn. Nếu tăng nhiệt độ nhưng giảm được lượng hoà tan oxy, CO₂ thì khả năng ăn mòn lại giảm.
- Chênh lệch nồng độ trong môi trường tạo nên chênh lệch điện thế:
 - Vùng nào hoà tan ít oxy sẽ anốt hơn, do vậy ít bị ăn mòn hơn.
 - Chỗ nước tụ đọng lại ăn mòn nhiều hơn chỗ nước chảy ở thép inox.
- Ăn mòn trong không khí còn chịu ảnh hưởng của gió, mưa, nhiệt độ, độ ẩm: ăn mòn mạnh nhất là không khí công nghiệp (chứa SO₂), tiếp theo là không khí miền biển, không khí thôn quê ẩm và cuối cùng là không khí thôn quê khô.
- Ăn mòn trong nước: ăn mòn xảy ra mạnh nhất là trong nước biển, sau đó là nước mềm rồi đến nước cứng.

- Ăn mòn trong đất: một chi tiết tiếp xúc với nhiều môi trường thì độ xốp, độ hạt vật chất, lượng ẩm, lượng muối, độ axit, độ dẫn điện... của môi trường đều làm ảnh hưởng đến tính chất ăn mòn của vật liệu. Thí dụ, một đầu ống nước vùi trong vùng chỉ có cát và dầu kìa chôn trong vùng chỉ có đất sét, giữa hai vùng có độ chênh điện thế 0,3 V sẽ sinh ra pin, xuất hiện quá trình ăn mòn.

3. Điều kiện sử dụng

- Chi tiết làm việc trong điều kiện có ma sát, màng thụ động bị phá vỡ, làm tăng tốc độ ăn mòn.
- Môi trường có gradient nhiệt độ: vùng nguội có tính anốt sẽ mòn nhiều hơn.
- Ống nước đặt trong vùng đất có dòng điện lang thang bị mòn nhanh vì điện sẽ chạy theo ống mà không theo đường đất có điện trở lớn hơn.

7.2. BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN

Để bảo vệ kim loại chống ăn mòn, có ba phương pháp cơ bản:

- Sơn phủ bề mặt để cách ly chi tiết với môi trường ăn mòn: phương pháp này rẻ, nhưng chỉ bảo vệ được lớp mặt.
- Hợp kim hoá giảm ăn mòn (ví dụ bằng Cr): các nguyên tố hợp kim sẽ làm tăng điện thế ăn mòn của các pha, làm giảm khả năng bị ăn mòn. Phương pháp này không kinh tế vì phải hợp kim hoá toàn khối.
- Bảo vệ điện hoá: để cho quá trình ăn mòn xảy ra nhưng điều khiển quá trình ăn mòn theo hướng có lợi, hoặc tác động vào môi trường để ngăn cản quá trình ăn mòn.

7.2.1. Sơn phủ

Cách ly môi trường với kim loại bằng một lớp màng. Màng phải liên tục, bám chắc lên bề mặt chi tiết và trơ với môi trường. Cần chuẩn bị bề mặt thật sạch, không còn các vết oxyt, dầu mỡ...

a. Phủ phi kim

- Sơn phủ dùng bitum là phương pháp cổ điển, dùng cho ống chôn sâu.
- Sơn polyme là phương pháp phổ biến: thường dùng hai lớp sơn, lớp trong là lớp lót có tác dụng ngăn cách chi tiết với môi trường, đồng thời cũng là để đảm bảo cho sơn bám chắc vào chi tiết, ngoài là lớp sơn đảm bảo thẩm mỹ. Sơn gồm có bột oxyt, bột Zn, Al, kim loại anốt hoặc chất đóng vai trò chất ức chế (inhibitor) như cromat kẽm và chất đóng vai trò dính kết như polyme, dầu khô nhanh như dầu sơn, dầu trẩu...
- Để cho lớp sơn bám chắc lên bề mặt chi tiết, thường xử lý bề mặt trước, ví dụ photphat hoá, mạ Zn trước lúc sơn.
- Chất liệu sơn cũng có nhiều thể loại phong phú: trước đây dùng sơn dầu có chứa

PbO; ngày nay có cả sơn acrylic cơ sở nước, rất thuận tiện trong sử dụng.

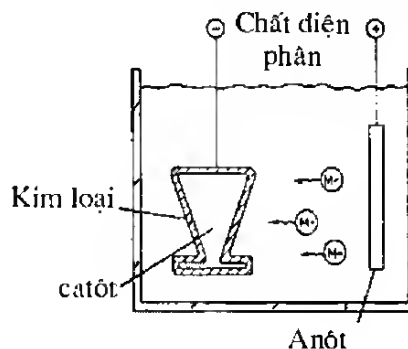
- Phương pháp sơn cũng đã có nhiều tiến bộ: từ nhúng, quét, lăn, phun cao áp, ngày nay đã có sơn tĩnh điện, phun hạt tích điện. Sơn tĩnh điện có đặc điểm: ít tốn sơn, phủ đều, không ảnh hưởng môi trường.

- Tráng men: dùng hạt thủy tinh borosilicat - frit cho bao ngoài kim loại rồi nung để thiêu kết và dính bám; sau khi nung lớp men có độ cứng cao nhưng giòn.

b. Phủ mạ kim loại

Tạo một lớp kim loại ở bề mặt chi tiết bằng các cách nhúng trong kim loại nóng chảy (mạ nóng), mạ bằng điện, mạ hoá, phun kim loại (kim loại hoá), hàn, cán.

- Mạ điện (hình 7.5): kim loại dùng để mạ là Zn, Ni, Cr, Cu. Nguyên lý tác dụng như hình trên. Chi tiết đóng vai trò catốt và anốt là kim loại cần mạ, tất cả đều được nhúng vào dung dịch điện phân. Dưới tác dụng của dòng điện ngoài, các ion kim loại anốt sẽ lắng đọng trên bề mặt chi tiết tạo thành lớp phủ mạ.



Hình 7.5. Mạ điện.

- Mạ nóng: nung chảy kim loại mạ đến nhiệt độ cần thiết rồi nhúng chi tiết cần mạ vào bể kim loại lỏng. Một lớp kim loại mỏng và liên tục sẽ bám lên bề mặt chi tiết, hình thành lớp bảo vệ, ngăn không cho chi tiết tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Thí dụ: thường dùng với Zn ở $450 \div 460^{\circ}\text{C}$, Sn ở $315 \div 320^{\circ}\text{C}$, Al ở $700 \div 800^{\circ}\text{C}$. Trong trường hợp này, Zn đóng vai trò anốt hy sinh đối với thép trong tôn mạ kẽm. Khác với kẽm, trong mạ thiếc, nếu rách màng lớp mạ, thép lộ ra sẽ thành anốt và bị ăn mòn vì Fe nằm dưới Sn trong bảng thế hoá ăn mòn. Crom có vai trò catốt đối với thép non. Khi sứt lớp mạ thì thép bị ăn mòn.

- Phun phủ Zn, Al chiều dày đến 250 μm để bảo vệ các chi tiết như tháp, cầu, bể chứa.

- Phun phủ ceramic chịu nóng trên 1650°C bằng tia plasma khí nitơ hoặc khí argon với nhiệt độ plasma có thể tới 12000°C .

- Bể lò phản ứng nguyên tử bằng thép cacbon thường sản xuất bằng phương pháp đúc hoặc hàn có bọc lớp thép inox dày 1 cm bằng hàn hồ quang.

c. Phủ bằng phương pháp hoá học

- + Nhuộm đen. Nung thép đến $350 \div 450^{\circ}\text{C}$ rồi nhúng vào dầu khoáng vật, bề mặt chi tiết được phủ một lớp oxyt mỏng có màu đen ở bề mặt thép. Phương pháp thông dụng là nhuộm đen thép trong hỗn hợp muối nóng chảy có tỉ lệ 1 : 1 của $\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3$ hoặc $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ ở nhiệt độ $310 \div 350^{\circ}\text{C}$ sau đó rửa sạch bằng nước lạnh, tiếp theo là nước nóng có 2% xà phòng cuối cùng là rửa bằng nước lạnh.

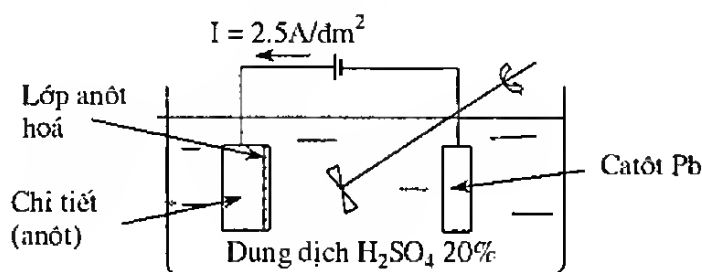
+ Nhúng chi tiết thép vào bể chứa dung dịch $Mn(H_2PO_4)_2$ và $Fe(H_2PO_4)_2$ với nước nóng để tạo ra lớp photphat sắt màu xám đen khá xít chặt ở bề mặt (xử lý vỏ ô tô trước khi sơn).

+ Cromat hoá bề mặt hợp kim Al và Mg: nhúng chi tiết vào bể chứa ($CrO_3 + NaF + Na_3[Fe(CN)_6]$), trên bề mặt chi tiết sẽ tạo thành lớp cromat có sắc màu khá đẹp.

+ Bronzage thép súng.

+ Anốt hoá Al (hình 7.6): tạo trên bề mặt chi tiết lớp oxit nhôm mỏng $0,1 \mu m$, lớp này xốp và cứng, có thể chống mài mòn tốt và cũng có thể tạo màu cho chi tiết. Nguyên lý của phương pháp là, chịu tác dụng của dòng điện, nhôm nhúng trong dung dịch H_2SO_4 sẽ ngay lập tức hình thành một lớp oxit đặc chắc gọi là màng cơ sở hay lớp barie. Tiếp theo, trong môi trường axit mạnh, nhôm tiếp tục bị ăn mòn và hình thành một màng dày oxit nhôm trên bề mặt chi tiết. Màng oxit dày này có những lỗ xốp dạng tổ ong với đường kính lỗ vô cùng nhỏ. Khi ánh sáng chiếu vào các lỗ xốp, theo nguyên lý ánh sáng qua khe hẹp, nó sẽ bị tán xạ thành các tia sáng đơn sắc. Các tia đơn sắc này được hấp phụ, phản xạ và giao thoa trong các lỗ xốp. Khi hiệu quang lộ của hai tia sáng bằng số nguyên lần bước sóng ($L_1 - L_2 = k\lambda$), sẽ xảy ra cực đại của giao thoa. Các cực đại này không trùng nhau và tạo thành vân sáng có màu, do đó ta thấy nhôm có màu sau khi anốt hoá.

Hình 7.6.
Sơ đồ anốt hoá.



Quy trình nhuộm màu.

- Tẩy rửa dầu mỡ trước khi anốt hoá. Trong kiểm nóng, dầu dễ bị xà phòng hoá tạo thành glycerin và muối axit béo dễ tan trong nước nên có thể dùng kiểm nóng để hoà tan các loại dầu mỡ động thực vật. Các loại dầu không tan trong kiểm như dầu khoáng vật thì dùng các dung môi hữu cơ như xăng, dầu hoà, etylen... hoặc dung dịch H_2SO_4 loãng ở nhiệt độ $60 \div 70^\circ C$. Kết quả tẩy dầu mỡ phải đạt yêu cầu khi rửa bằng nước tiếp theo không còn hiện tượng loang nước trên bề mặt.

- Tẩy lớp oxit trên bề mặt. Nhôm và hợp kim nhôm thông thường có một lớp oxit trên bề mặt. Cần phải loại bỏ lớp oxit này để làm tăng khả năng dẫn điện của lớp bề mặt trong quá trình anốt hoá. Với nhôm nguyên chất dùng dung dịch NaOH ở nhiệt độ $18 \div 20^\circ C$, thời gian $3 \div 5$ phút. Hợp kim nhôm dùng NaOH 15% ở nhiệt độ $40 \div 55^\circ C$ có thể tăng tốc độ hoà tan oxit nhôm bằng cách đun sôi NaOH. Khi trên bề mặt sản phẩm có lớp mùn mỏng để

loại thì cho chi tiết sang rửa trên dòng nước sạch.

- Tẩy cặn bẩn trên bề mặt. Cặn bẩn đây là những chất ngưng đọng bám dính trên bề mặt trong quá trình tẩy lớp oxyt tự nhiên. Để làm sáng bề mặt chi tiết, ngâm chi tiết trong dung dịch HNO_3 15 ÷ 20% hoặc dung dịch 75% HNO_3 + 25% HF cho đến lúc bề mặt sáng bóng. Sau mỗi quá trình cần rửa kỹ chi tiết trong nước chảy tràn hoặc vòi nước có áp suất lớn.

- Anốt hoá. Dùng dòng điện một chiều, điện áp 18 ÷ 20 V, mật độ dòng điện khoảng 1 A/dm², thời gian 40 ÷ 60 phút. Kết quả là trên bề mặt chi tiết có một lớp màng Al_2O_3 đặc chắc.

- Nhuộm màu. Dùng dòng xoay chiều, điện áp và dòng điện tương tự như trên. Dung dịch điện phân là các muối NiSO_4 + SnSO_4 + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ cho đến khi đạt được màu theo yêu cầu.

- Vít màng Al_2O_3 sau khi nhuộm. Màng Al_2O_3 là lớp màng xốp, khả năng chống ăn mòn kém, dễ hấp phụ các tạp chất bẩn vào bên trong lớp màng cho nên sau khi nhuộm màu phải tiến hành làm kín màng oxyt nhôm. Đơn giản nhất là nhúng chi tiết đã nhuộm màu vào nước đã chưng cất hoặc đã được khử ion có độ pH = 6, ở nhiệt độ 100⁰C. Trên thành các lỗ xốp sẽ có lớp mono hydrat nhôm $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ làm kín các lỗ. Cũng có thể nhúng chi tiết trong dung dịch:

axetat niken $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$:	5,5 g
axetat coban $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$:	1,0 g
axit boric H_3BO_4 :	8,5g
nước cất:	1 lít.

Thời gian 20 phút, nhiệt độ 100⁰C.

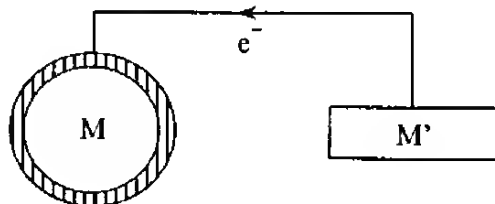
7.2.2. Bảo vệ điện hoá

a. Bảo vệ catốt

Chi tiết cần bảo vệ đóng vai trò là catốt

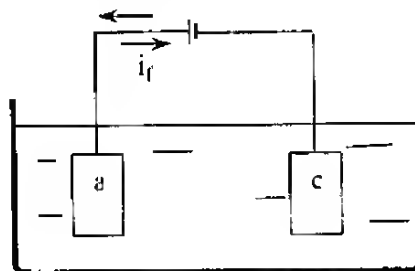
- Dùng anốt kim loại hy sinh (*Protector*)

Nguyên lý: Dùng một kim loại M' có điện thế ăn mòn âm hơn chi tiết M, để làm anốt. Trong quá trình ăn mòn, anốt M' sẽ bị ăn mòn và vật thật sẽ được bảo vệ. Thí dụ, để bảo vệ thép dùng kim loại có điện thế âm hơn, anốt hơn ví dụ Zn, Al, Mg để làm anốt hy sinh gọi là protector.



- Dùng anốt trơ graphit (hình 7.7):

- Nguyên lý của phương pháp này là dùng anốt trơ để tạo ra dòng điện ngược chiều i_f trong mạch điện ăn mòn (cỡ $5 \div 0,0075 \text{ A/m}^2$) sẽ giảm được dòng ăn mòn i_{am} , nhưng khó điều chỉnh dòng.



Hình 7.7.

Nguyên lý dùng anốt trơ.

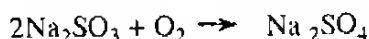
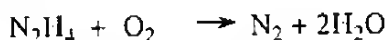
b. Bảo vệ anốt

Phương pháp này chỉ dùng cho kim loại có khả năng thụ động hoá; tạo điện thế ngoài E_p lớn hơn E_{0-a} và cho rơi vào vùng thụ động trên giản đồ Pourbaix. Lúc đó anốt là chỉ tiết cần được bảo vệ sẽ không bị ăn mòn (với thép inox cần 8 mA/m^2 so với 4 A/m^2 trong bảo vệ anốt). Trang thiết bị phức tạp, chỉ dùng trong ăn mòn cực cao, trong công nghiệp hoá học.

7.2.3. Tác động vào môi trường ăn mòn

- Giảm khả năng oxy hoá của chất điện ly

Đun nóng môi trường để khử khí rồi xử lý bằng hydrazin N_2H_4 hoặc sulfite $\text{Na}(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ để giảm oxy hoà tan:



- Thêm chất ức chế (inhibitor): chất ức chế tác động lên sự phân cực catốt làm giảm dòng ăn mòn (thường dùng amin, photphat, benzoat...). Thí dụ, thêm hexamethylen tetramin với nồng độ $0,5 \text{ g/l}$ khi tẩy sắt thép bằng $\text{HCl } 5 \text{ N}$ sẽ giảm tốc độ ăn mòn 5000 lần.

- Thêm chất thụ động (pasivator): chất thụ động tác động lên quá thế anốt cũng làm giảm quá trình ăn mòn. Các chất oxy hoá như cromat, nitrit làm tăng điện thế ăn mòn của kim loại, làm cho kim loại dễ thụ động hoá và chuyển tới vùng thụ động.

7.2.4. Chọn vật liệu và cải tiến thiết kế

Thí dụ, chọn bồn chứa bằng thép thường + anốt hy sinh bằng Mg (2 năm thay một lần) thay cho chọn thép inox; hoặc chọn vật liệu composít sợi thuỷ tinh nền polyme.

Khi thiết kế cần lưu ý:

- Không nên thiết kế kết cấu gây tù đọng nước, thất dòng chảy, có gradient nhiệt độ, có điểm nóng. Nước đọng lại trên bề mặt chi tiết sẽ hình thành dung dịch điện ly dễ gây

hiện tượng ăn mòn. Dòng chảy bị thu hẹp, làm tăng tốc độ dòng chảy, đặc tính dòng chảy chuyển từ chảy tầng sang chảy rối. Tại vùng đó xuất hiện các bọt khí có áp suất rất cao là nguyên nhân gây nên hiện tượng ăn mòn xâm thực.

+ Tránh khe động chất điện ly ở chỗ ghép, tránh tạo pin galvanic.

7.3. ĂN MÒN KHÔ VÀ CÁCH CHỐNG ĂN MÒN KHÔ

7.3.1. Khái niệm

Ăn mòn khô thực chất là ăn mòn hoá học. Thường chỉ xảy ra đối với các chi tiết làm việc ở nhiệt độ cao.

Ăn mòn khô chủ yếu do phản ứng oxy hoá:

- Tạo oxyt do tác dụng với oxy trong không khí;
- Tạo sulfua do SO_2 ;
- Tác động của Cl, Be, I và CO , CO_2 , H_2O .

Đánh giá sự oxy hoá bằng ái lực (ΔH^0 kJ/mol O_2) của kim loại đối với oxy hoặc đối với lưu huỳnh:

Nguyên tố	Oxyt	ΔH^0	Hợp chất	ΔH^0
Ag	Ag_2O	-60	Ag_2S	-185
Cu	Cu_2O	-335	Cu_2S	-270
Ni	NiO	-490	NiS_2	-330
Fe	FeO	-520	FeS	-310
Cr	Cr_2O_3	-750	CrS	-200
Al	Al_2O_3	-1080		

Động học tạo oxyt:

$$m_{\text{oxyt}} = k f(t)$$

$$k = k_0 \exp(Q / RT)$$

7.3.2. Bảo vệ chống ăn mòn khô

- Dùng hợp kim chịu nóng: thường dùng các loại hợp kim của Fe có Cr là nguyên tố hợp kim. Trong hợp kim tạo lớp oxyt đặc chắc, bám dính và có khả năng bảo vệ tốt, hợp kim giữ được độ bền ở nhiệt độ cao.

- Muốn vật liệu chịu nhiệt độ cao hơn nữa thì dùng gốm ceramic. Thí dụ dùng gốm cơ sở Si_3N_4 , SiC để chế tạo cánh tuabin chịu được nhiệt độ 1300°C .

- Phủ mạ: phủ lớp Cr, Ni lên thép rồi ủ khuếch tán, phun phủ gốm lên bề mặt chi tiết bằng năng lượng plasma.

Những hợp kim trên cơ sở Fe hợp kim hoá các nguyên tố Cr, Ni, Mo có nhiệt độ làm việc khá cao. Thí dụ, Fe₃₀Ni₂₅Cr có thể làm việc ở trên 1100⁰C.

7.3.3. Phủ mạ bốc hơi (Vapour deposition)

Phủ mạ bốc hơi là những phương pháp mạ hiện đại, có hai phương pháp chính:

- PVD (Physical Vapour Deposition): phủ mạ bốc hơi vật lý;
- CVD (Chemical Vapour Deposition): phủ mạ bốc hơi hoá học.

Các quá trình phủ mạ đều gồm ba bước:

- Tạo chất phủ mạ;
- Vận chuyển chất phủ từ nguồn tới vật phủ;
- Phát triển màng chất phủ.

Ở PVD các bước trên xảy ra tuần tự, ở CVD cả ba bước xảy ra đồng thời ở gần vật phủ.

7.3.3.1. Mạ bốc hơi vật lý (PVD)

Về nguyên tắc, phương pháp phủ mạ bốc hơi vật lý là cho kim loại phủ bốc hơi ở chân không cỡ 10⁻⁶ mmHg. lớp hơi này sẽ lắng đọng trên bề mặt chi tiết hình thành lớp phủ. Về phương diện vật lý, có thể tạo ra hơi kim loại bằng bay hơi thông thường, bằng cách bắn phá catốt (catốt sôi). Sự khác biệt cơ bản của hai phương pháp này là:

- Bay hơi thông thường: các hạt không được nạp thêm năng lượng, là quá trình chung cất có phân đoạn, có thể lắng đọng trong trường hợp dùng hợp chất.

- Catốt sôi: Các hạt được nạp thêm năng lượng trong quá trình vận chuyển, là sự bay hơi đồng thời của nhiều nguyên tố.

a. Tạo chất phủ

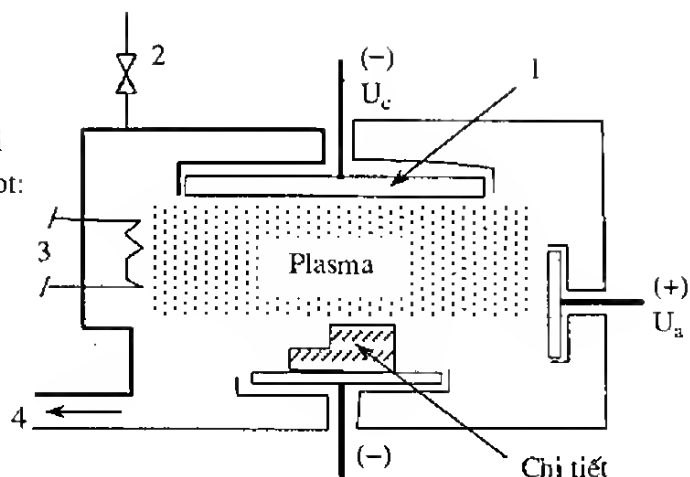
- Bốc hơi nhờ nung bằng điện trở, điện cảm ứng, nhờ tia laze: năng lượng cao của các nguồn này làm cho kim loại bị bay hơi mãnh liệt.

- Bắn phá catốt (sputtering) hay còn gọi là catốt sôi: catốt làm bằng kim loại phủ, điện thế 500 ÷ 1000 eV bị bắn phá bởi ion của khí vận hành trong plasma. Chùm electron sơ cấp có năng lượng cao từ súng electron làm phát ra chùm electron thứ cấp ở vùng lân cận chèn kim loại nóng chảy, tạo điều kiện cho các electron, khí hoạt tính phản ứng với nhau tạo nên plasma có hoạt tính lớn và hoạt độ cao và tiến thẳng về phía bề mặt chi tiết..

- Thiết bị sử dụng triot (hình 8.8). Thiết bị gồm anốt điện thế 50 ÷ 100 V và hai catốt có điện thế phân cực catốt cao 2 ÷ 10 kV. Ngoài ra còn có 1 điện cực phụ phân cực 30 ÷ 50 V so với anốt, đó là một sợi đốt bằng vofram nung nóng bằng dòng điện ngoài có chức năng tạo ra các electron. Cấu trúc của thiết bị cho phép tạo ra một từ trường vuông góc với phương nối chất phủ - chi tiết. Chất phủ và các ion đi đến chi tiết theo đường xoắn. Tăng số lần va chạm, mức ion hoá sẽ cao hơn, động năng chất phủ cao hơn do đó chất lượng lớp phủ tốt hơn.

Hình 7.8. Thiết bị hoá bụi catốt và phủ ion sử dụng triot:

- 1- vật liệu phủ;
- 2- van khí;
- 3- anốt phụ;
- 4- khí thải.



b. Vận chuyển chất phủ

Có thể điều khiển quá trình này bằng chế độ dòng:

- Dòng phân tử ở phần có áp suất riêng phần thấp của chất phủ;
- Dòng nhớt ở phần có áp suất cao $2,7 \div 16$ pascal.

Bước hai này có thể có hoặc không có plasma ở vùng giữa nguồn và vật phủ.

c. Phát triển màng

Tuỳ năng lượng, loại vật phủ mà quyết định chiều dày màng cho thích hợp.

d. Các cách phủ mạ

Phủ đơn nguyên tố: tốc độ bốc hơi kim loại tuỳ nhiệt độ nguồn được khống chế thông qua áp suất bốc hơi; tốc độ bốc hơi thay đổi tuỳ theo kim loại, có thể gấp tới 10 lần. Tốc độ sputtering thấp hơn tốc độ bốc hơi $10 \div 5\,000$ lần.

Phủ hợp kim, theo ba cách sau:

- Cùng bốc hơi (nhiều nguồn riêng; thành phần hợp kim thay đổi ở mặt phủ);
- Bốc hơi từ một nguồn;
- Bốc hơi flash (vảy kim loại rơi trên giải nóng và bốc hơi hoàn toàn) dùng tia điện - laze từ xung năng lượng cao (pulsed laser - ebeam) hoặc catốt hồ quang bốc hơi (cathode arc evaporation) hoặc bốc hơi target (có mục tiêu) thể tích nhỏ.

Phương pháp bốc hơi từ một nguồn thì thành phần các nguyên tố tương đối ổn định song phải chú ý rằng, nếu nguyên tố B có áp suất hơi gấp 10 lần áp suất hơi của nguyên tố A, muốn tạo lớp phủ có thành phần A_1B_1 phải dùng nguồn $A_{10}B_1$ (cánh tuabin phủ hợp kim 5 nguyên tố Ni, Co, Cr, Al, Y)

e. Một số công nghệ phủ mạ bốc hơi vật lý

1. Bốc hơi và ngưng tụ trực tiếp trong chân không

Người ta dùng điện trở, dòng điện cảm ứng hoặc chùm electron để nung nóng kim loại

phủ lên trên nhiệt độ nóng chảy và để cho bay hơi. Hơi kim loại phủ sẽ lắng đọng lên bề mặt chi tiết cần phủ tạo lớp bảo vệ. Phương pháp này có các đặc điểm cơ bản sau:

- Vận chuyển kim loại bay hơi đến bề mặt chi tiết phủ là do chuyển động đối lưu tự nhiên của các phần tử kim loại ở thể hơi dưới áp suất khoảng 10^{-2} Pa, không có bất kỳ tác động bên ngoài nào.

- Hơi kim loại ngưng tụ một cách tự nhiên, ở khắp mọi nơi trong buồng kín do đó hiệu suất sử dụng kim loại rất thấp.

- Năng lượng của các hạt ngưng tụ nhỏ ($e = 0,1$ eV), chất phủ chỉ được bám lên trên bề mặt, không có lực bắn vào bề mặt chi tiết nên bám dính kém, độ sít chặt của lớp phủ không cao.

- Chất phủ thường là các kim loại dễ chảy như Sn, Pb, Al; cũng có thể phủ lên các chi tiết bằng vật liệu không dẫn điện như ceramic, polyme.

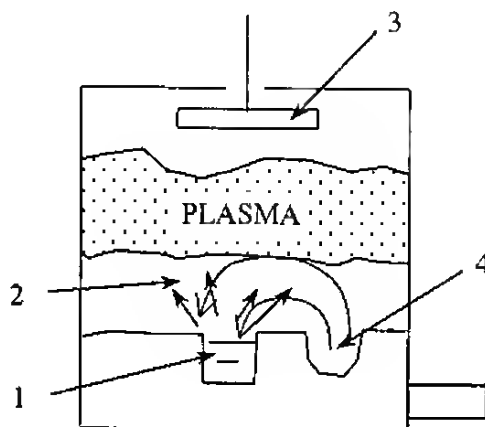
- Tốc độ phủ chậm, lớp phủ mỏng.

Một dạng cải tiến của bay hơi và ngưng tụ trong chân không là đưa vào trong buồng bay hơi kim loại các khí hoạt tính để có thể tạo các lớp phủ khác nhau, thí dụ khí phủ nitrit - khí hoạt tính là N_2 hoặc NH_3 ; lớp phủ cacbit - khí hoạt tính là cacbua hydro hoặc các khí chứa cacbon khác; oxyt - khí hoạt tính là oxy hoặc các khí chứa oxy. Áp suất trong buồng phủ từ 0,01 đến 1 Pa.

2. Công nghệ bốc hơi hoạt tính có kích thích sử dụng plasma lạnh ARE (Activated Reactive Evaporation, hình 7.9)

Hình 7.9. Sơ đồ công nghệ ARE:

- 1- bề kim loại;
- 2- hơi kim loại;
- 3- chi tiết phủ;
- 4- súng điện tử.



Plasma là hiện tượng phóng điện và phát quang trong pha khí. Các ion, electron, các phân tử khí trung hoà về điện tồn tại đồng thời. Trước hết tạo chân không trong buồng kín rồi đưa khí Ar vào với áp suất khoảng vài trăm Pa. Đặt một điện trường đều có điện thế khoảng $1 + 10$ kV vào bình. Khí Ar sẽ bị ion hoá tạo thành Ar^+ và di chuyển đến catốt với một năng lượng rất lớn. Catốt chế tạo bằng chính kim loại phủ. Dòng electron bắn phá bề

mặt catốt làm bốc hơi kim loại. Sự di chuyển của các hạt mang điện lại làm ion hoá do va chạm với các phân tử khí tạo thành các ion và electron mới. Kết quả là một plasma lạnh được hình thành, mức độ ion hoá đạt được khá cao. Trong tia plasma thì electron mang nhiệt độ cao nhất, các hạt khác chỉ khoảng $300 \div 1000$ K. Sau khi plasma đã hình thành, khí Ar sẽ được thay thế bằng khí hoạt tính khác. Các ion và electron được tạo thành sẽ có năng lượng cao hơn. Ta nói, pha khí hoạt tính ở trạng thái kích thích. Ở trạng thái này, các phản ứng hoá học có thể xảy ra ngoài phạm vi thông thường, thí dụ ở nhiệt độ thấp hơn. Đây là lợi thế của phương pháp, nó cho phép xử lý chi tiết ở nhiệt độ thấp, tránh được ứng suất và biến đổi tổ chức của vật liệu chi tiết như khi xử lý ở nhiệt độ cao.

Công nghệ ARE còn có một số ưu điểm:

- Cho phép phủ được các kim loại có nhiệt độ chảy cao. Các nguyên tử bứt ra có năng lượng khá lớn, lớn hơn bay hơi bình thường. Chất phủ trên đường di chuyển đến bề mặt chi tiết đi qua plasma, đã được truyền thêm năng lượng nhờ các va chạm đàn hồi và phi đàn hồi với các phân tử trong plasma do đó lớp phủ dính bám tốt hơn.

- Sử dụng plasma lạnh cho phép tăng tốc độ vận chuyển chất đến bề mặt chi tiết do đó tốc độ phủ nhanh.

Sử dụng kỹ thuật plasma đánh dấu một bước tiến bộ quan trọng trong việc áp dụng công nghệ PVD, nhờ nó mà chất phủ được hoạt hoá và vận chuyển đến bề mặt chi tiết nhanh hơn, chất lượng lớp phủ cao hơn. Tuy nhiên người ta sử dụng công nghệ ARE chủ yếu trong các ngành quang học, điện tử, trang trí, ít dùng trong cơ khí vì dính bám của lớp phủ lên chi tiết chưa đủ cao, nhất là lớp phủ dày.

3. Công nghệ phủ ion IP (Ion Plating)

Chi tiết phủ được phân cực catốt. Chất phủ gồm các ion kim loại được thu hút đến bề mặt catốt với một gia tốc nên độ dính bám và chất lượng của lớp phủ cao. Cấu trúc của lớp phủ, tùy theo công nghệ phủ có thể được xem như là cấu trúc vi tinh thể.

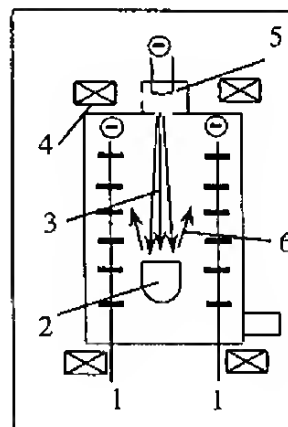
Công nghệ phủ ion được dùng trong ngành điện tử, quang học, trang trí, trong ngành điện để phủ các tiếp điểm, nhưng quan trọng hơn cả là ngành cơ khí để tạo lớp phủ Al, Cr, Mo, TiN lên thép.

4. Công nghệ BARE

Trong công nghệ BARE người ta sử dụng bộ phận bốc hơi kim loại nhờ chùm electron có năng lượng cao. Các electron sơ cấp này được tạo từ súng electron, phát ra các chùm electron thứ cấp có năng lượng nhỏ (khoảng 100 eV) ở vùng lân cận chèn kim loại nóng chảy, tạo điều kiện cho các electron, khí hoạt tính, hơi kim loại di ngược chiều và phản ứng trực tiếp với nhau do đó tạo nên plasma có hoạt tính rất lớn và mật độ ion rất cao. Dòng ion tiến thẳng đến bề mặt chi tiết đã được phân cực catốt (vài chục vôn). Trong điều kiện đó, độ dính bám của lớp phủ tốt cho dù nhiệt độ xử lý thấp.

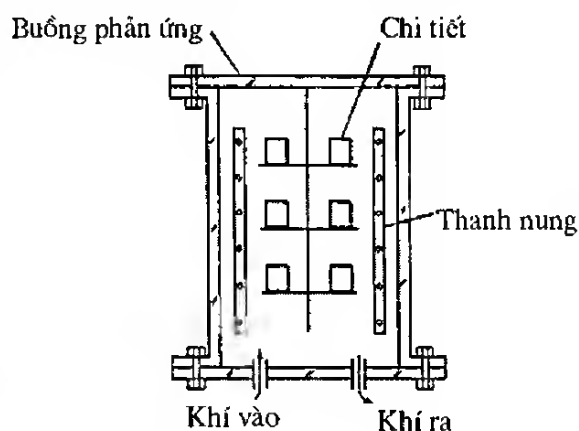
Hình 7.10. Sơ đồ thiết bị phủ
bằng công nghệ BARE:

- 1- gá chi tiết; 2- bể kim loại; 3- chùm electron;
4- cuộn dây kích từ; 5- súng electron; 6- hơi kim loại.



7.3.3.2. Mạ bốc hơi hoá học CVD (hình 7.11)

Để tạo lớp phủ bằng công nghệ CVD, nguyên tố cần phủ được chuyển thành các hợp chất thể khí (được chế tạo từ một bộ phận riêng) gọi chung là khí hoạt tính. Khí này nhờ các tác động vật lý, hoá học (thường là tác động nhiệt) xảy ra ở vùng lân cận bề mặt chi tiết, tạo thành nguyên tử hoạt tính nhờ các phản ứng oxy hoá khử, phân huỷ, phân ly và trao đổi. Dòng chất phản ứng (reactants) lướt qua mặt vật phủ được nung nóng sẽ tạo phản ứng gần mặt sinh ra màng chất phủ. Các nguyên tử hoạt tính sẽ hấp phụ và khuếch tán vào bề mặt chi tiết, tạo thành lớp phủ. Với kỹ thuật hiện đại, người ta không chỉ tạo được các lớp phủ đa nguyên tố mà còn chế ngự được các tác động vật lý, hoá học để tạo được các lớp phủ có thành phần và tính chất mong muốn. Nhiệt độ xử lý thường phải cao $800 \div 1100^{\circ}\text{C}$ nhằm phá vỡ các liên kết trong phân tử khí hoạt tính, đồng thời còn tăng tốc độ của các phản ứng

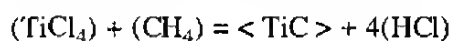


Hình 7.11. Nguyên lý phủ mạ CVD.

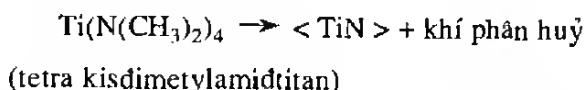
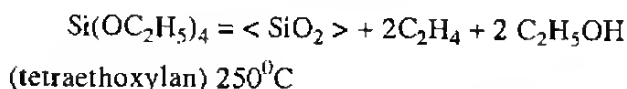
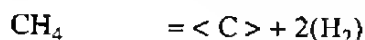
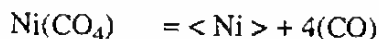
Bản chất của lớp phủ có thể là kim loại như Cr, Al, Si, Ti..., các loại cacbit như SiC, TiC, Cr_3C_2 , nitrit TiN, ZrN, BN, borua MoB, WB, NiB, silic và hợp chất, oxyt Al_2O_3 , SiO_2 .

Thí dụ về các phản ứng

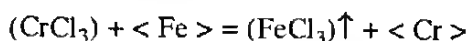
- Hoàn nguyên các muối halogen:



- Phân huỷ các hợp chất cacbonyl, các hydrua kim loại, các hợp chất hữu cơ kim loại:



- Trao đổi: một hoặc vài nguyên tố trong vật liệu chi tiết tác dụng với các khí hoạt tính tạo thành hợp chất thể khí:



Các công nghệ sau phun phủ lắng đọng hoá học

- CVD môi trường tĩnh: giống hoá nhiệt luyện, thấm ở thể rắn.
- CVD môi trường động.
- CVD áp suất thấp LPCVD (low pressure CVD) giảm đến khoảng 1 mmHg, tốc độ chậm, chất lượng lớp phủ tốt hơn.
- CVD kích thích bởi plasma PACVD (plasma assist CVD): cho phép giảm nhiệt độ mà tốc độ phủ vẫn rất lớn. Thường dùng cho công nghệ tạo vi mạch MOS có lớp kim loại xen lẫn lớp oxyt, có thể phủ graphit cacbit TiC, SiC, oxyt SiO₂, GeO₂, TiO₂, phủ kim loại bor, phủ silic. Ví dụ, CH₄ là khí hoạt tính cho C, khi được kích thích bằng plasma thì tốc độ phân huỷ rất nhanh, ảnh hưởng của plasma nhạy cảm hơn nhiều so với khi tăng nhiệt độ.
- CVD kích thích bằng laze LACVD (laser assist CVD). Laze tác động lên pha khí để tăng hoạt tính khi phủ, hoặc được chiếu lên vùng bề mặt cần phủ hoặc cần sửa chữa để nung nóng cục bộ.
- CVD dùng hợp chất hữu cơ kim loại MOCVD (metallo organic CVD): là công nghệ mới có thể tạo các lớp phủ khác nhau (kim loại, vật liệu chịu lửa, composit...), cho phép phủ ở nhiệt độ thấp tránh được các chuyển pha làm biến đổi cấu trúc của vật liệu chi tiết trong quá trình phủ. Song cần phát triển sản xuất các MO thích hợp.

Một số thí dụ áp dụng thực tiễn của công nghệ CVD

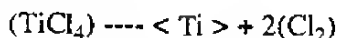
Lớp phủ kim loại: Nói chung kim loại có hoạt tính cao, trong môi trường oxy hoá, kim loại sẽ hình thành các oxyt nằm trên bề mặt. Để có tác dụng bảo vệ, lớp oxyt phải sít chặt, ổn định và phủ kín bề mặt vật liệu. Không phải tất cả các oxyt đều có tác dụng bảo vệ hữu hiệu oxy hoá mà chỉ có các oxyt Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂ là tương đối hơn cả. Do đó công nghệ phủ nhôm, crôm, silic là các công nghệ phủ phổ biến nhất hiện nay nhằm chống ăn mòn vật liệu.

Phủ Al để bảo vệ siêu hợp kim dùng trong các tuabin khí.

Phủ Cr được dùng trong nhiều lĩnh vực chống ăn mòn, trong y học chỉnh hình, trong thực phẩm, trong môi trường ăn mòn - xói mòn (mài mòn).

Phủ Si dùng bảo vệ các chi tiết trong môi trường H_2SO_4 nóng (300^0C).

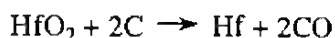
Lớp phủ oxyt và cacbit: Công nghệ phủ cacbit điển hình là phủ TiC. Chi tiết phủ được đặt trong lò, nung nóng bằng cảm ứng hoặc bằng điện trở thông thường; lợi dụng sự phân huỷ nhiệt của $TiCl_4$ và CH_4 để tạo TiC.



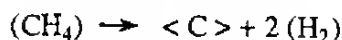
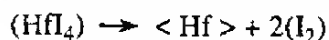
Hai khí độn Ar và H_2 cũng giữ một vai trò quan trọng: khi cố định tỷ lệ $TiCl_4 / CH_4$ nếu tăng tỷ lệ CH_4 / H_2 sẽ tạo ra nhiều C trong lớp phủ. Nếu có mặt hơi nước trong lò thì sẽ xảy ra phản ứng oxy hoá làm giảm chất lượng lớp phủ.

Sợi cacbon được dùng trong vật liệu composit làm các kết cấu chịu lực và làm việc ở nhiệt độ cao trên 1000^0C trong môi trường không khí. Đôi khi sợi graphit cũng được phủ với các lớp phủ HfC và HfO_2 bằng công nghệ CVD với các chất khí ban đầu là iot, Hf, H_2 , CO_2 hoặc H_2O . Trong lò phản ứng thứ nhất có phản ứng của hơi iot và khí Hf ở 800^0C . Sản phẩm là khí HfI_4 cùng với H_2 , CO_2 được đưa vào thiết bị tạo màng phủ.

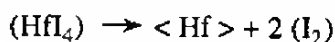
Để bảo vệ chống oxy hoá ở nhiệt độ cao, người ta thường tạo ra các lớp oxyt bền vững trên bề mặt. Lớp oxyt này phải chịu được nhiệt độ cao (không bị phân huỷ, không bị khử), ngăn cách tốt với môi trường (hệ số khuếch tán oxy phải nhỏ). Một trong các oxyt chịu nhiệt độ cao nhất là HfO_2 nhưng oxyt này lại bị khử khi tiếp xúc với C theo phản ứng:



Để ngăn ngừa phản ứng trên, người ta tạo lớp phủ HfC che kín bề mặt sợi cacbon trước khi phủ HfO_2 . Khi không có oxy ta nhận được lớp phủ HfC nhờ các phản ứng



Khi có mặt CO_2 hoặc O_2 thì HfO_2 được tạo thành theo các phản ứng:



Ưu điểm của công nghệ CVD:

- Phủ đồng thời được nhiều chi tiết;
- Chất lượng lớp phủ tương đối cao (đính bám, cấu trúc, thành phần);

- Phủ được các chi tiết phức tạp;
- Đầu tư cho thiết bị tương đối nhỏ, dễ áp dụng.

Nhược điểm:

- Nhiệt độ phủ cao;
- Khó phủ nhiều nguyên tố (chỉ từ một đến hai nguyên tố);

CVD tiến hành trong chân không thấp 10^{-3} atm hoặc trong không khí.

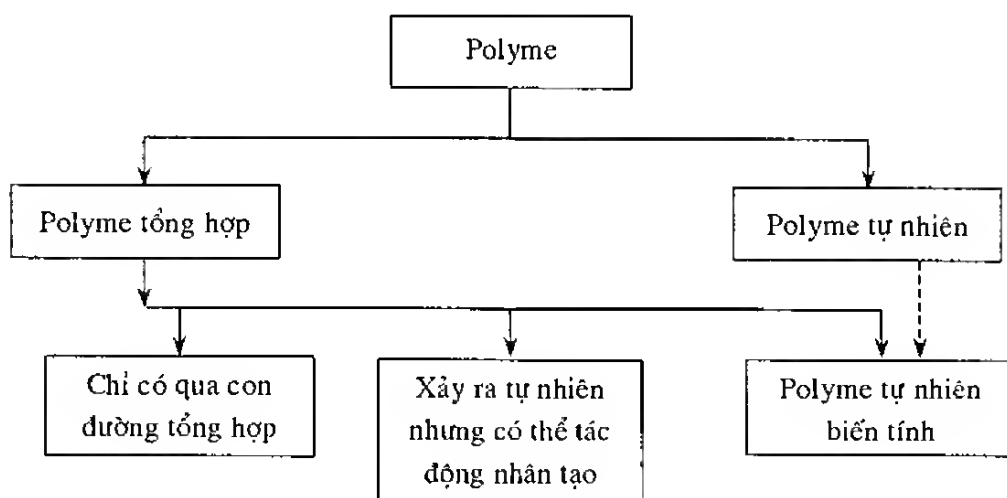
Phủ mạ	Chất phản ứng	Thành phần phủ
Si (tạo mạch IC)	silan / argon SiH_4 / Ar	Si H_x ; ($x < 0,1$)
SiC	SiH_4 / CH_4	$\text{Si}_x \text{C}_{1-x} \text{H}_2$
Si_3N_4		$\text{Si}_x \text{N}_y \text{H}_2$
Fe_2O_3	Fe (CO)_5	$\text{Fe O}_n \text{C}_y$

Ứng dụng

Có thể phủ lớp Al mỏng 0,125 μm trên thép, chất dẻo, làm kính phản quang, băng từ, tế bào pin mặt trời, trang trí mỹ nghệ kim hoàn, phủ giấy chống ẩm.

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU POLYME

Vật liệu polyme có nguồn gốc tự nhiên (từ cây cỏ hoặc động vật) đã được loài người biết đến từ nhiều thế kỷ. Các vật liệu này bao gồm gỗ, caosu, bông, da, tơ lụa, v.v... Đặc biệt trong thế kỷ 20, nhờ các công cụ khoa học, đã xác định được rằng các phân tử polyme được cấu tạo từ những phân tử hữu cơ nhỏ, nhờ đó tạo ra những cấu trúc đặc biệt của phân tử polyme. Kể từ sau chiến tranh thế giới thứ II đã có một cuộc cách mạng trong lĩnh vực vật liệu với sự xuất hiện của vật liệu polyme tổng hợp ở qui mô công nghiệp. Các polyme tổng hợp có nhiều tính năng vượt trội so với sản phẩm tự nhiên, và trong nhiều trường hợp chúng có thể thay thế vật liệu truyền thống như bê tông, thép, gỗ... với tính chất tương đương và hiệu quả kinh tế cao hơn. Sự phân loại vật liệu polyme được trình bày trong sơ đồ sau:



Trong sơ đồ trên có thể thấy ba nhóm polyme tổng hợp.

Nhóm thứ nhất gồm những vật liệu polyme không có trong tự nhiên. Chúng được điều chế thông qua các phản ứng tổng hợp, ví dụ polyetylen, polyamit, polyeste v.v... Đa số các chất dẻo đang sử dụng hiện nay là thuộc nhóm này. Nhóm thứ hai là vật liệu polyme tự nhiên nhưng có thể điều chế nhân tạo. Ví dụ của nhóm này là caosu tự nhiên và các caosu tổng hợp. Trong nhóm thứ ba, vật liệu gốc là polyme tự nhiên nhưng được biến tính hoá học

tạo nên các vật liệu có tính chất khác hẳn ban đầu, ví dụ các dẫn xuất của xenlulo như nitroxenlulo, axetatxenlulo.

Do đa số vật liệu polyme đang sử dụng thuộc nhóm polyme tổng hợp nên trong các phần tiếp theo sẽ chỉ xét đến vật liệu polyme tổng hợp mà không nhắc đến polyme tự nhiên.

8.1. SẢN XUẤT VẬT LIỆU POLYME

8.1.1. Nguyên vật liệu

Polyme có thể được sản xuất từ nhiều nguyên liệu khác nhau: nguyên liệu hoá thạch (dầu mỏ, than) hoặc nguyên liệu từ nguồn gốc động, thực vật. Trong phần này sẽ xét đến một số nguyên liệu chính để sản xuất ra vật liệu polyme.

8.1.1.1. Dầu mỏ

Dầu mỏ (dầu thô) là loại chất lỏng nhớt có màu từ vàng sáng tới đen. Dầu mỏ mới bơm từ giếng lên thường chứa nhiều cát và nước. Sau khi làm lắng đọng, dầu thô chứa khoảng 95 ÷ 98% hydrocacbon và khoảng 2 ÷ 3% oxy, nitơ và các hợp chất lưu huỳnh. Phần hydrocacbon chủ yếu là aliphatic (mạch thẳng no), một phần là naphtenic (hydrocacbon dạng C_nH_{2n}) và một phần nhỏ hydrocacbon thơm. Dầu mỏ sau đó được tinh chế thành các phân đoạn khác nhau (xem bảng 8.1).

Bảng 8.1. Các phân đoạn chưng cất từ dầu mỏ

TT	Tên phân đoạn	Số lượng nguyên tử cacbon trong cấu tử	Khoảng nhiệt độ sôi, °C
1	Khí (tinh chế hoặc khí lỏng)	1 ÷ 4	25
2	Naphta (dầu nhẹ và dầu cho công nghiệp hoá dầu)	4 ÷ 7	20 ÷ 100
3	Gasolin (dầu xăng)	6 ÷ 12	70 ÷ 200
4	Kerosin (dầu nặng, dầu cho máy bay)	9 ÷ 16	175 ÷ 275
5	Dầu diesel và dầu đốt	15 ÷ 25	200 ÷ 400
6	Sáp parafin	18 ÷ 35	230 ÷ 300 (0,07 ÷ 0,1 bar)
7	Dầu bôi trơn	25 ÷ 40	300 ÷ 365 (0,07 ÷ 0,1 bar)
8	Bitum	30 ÷ 70	Cặn còn lại
9	Cốc (từ dầu)	70	Cặn còn lại

Trên thực tế, sản phẩm thu được từ chưng cất dầu mỏ chỉ là hydrocacbon no. Để sử dụng cho công nghiệp hoá dầu cần có các olefin, tức là hydrocacbon không no. Do đó, olefin phải được điều chế bằng cách cracking dầu mỏ dưới tác dụng của nhiệt độ hoặc xúc tác.

8.1.1.2. Khí thiên nhiên

Trong nghĩa rộng, khí thiên nhiên bao gồm tất cả các loại khí sinh ra trong tự nhiên hoặc khí thoát từ lòng đất. Trong những trường hợp hẹp hơn, khí thiên nhiên được hiểu là khí có tỷ lệ hydrocacbon no (aliphatic) cao. Ví dụ khí thiên nhiên Châu Âu chủ yếu là metan (CH_4), trong khi khí thiên nhiên một số vùng của Mỹ và Arập Seut lại giàu hydrocacbon cao (bảng 8.2).

Bảng 8.2. Thành phần khí thiên nhiên từ các nguồn khác nhau

Nguồn	Hàm lượng, % khối lượng						
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	H_2S	N_2
USA (Rio Arriba, New Mexico)	93,5	2,4	0,5	0,2	2,2	—	1,1
USA (Amarillo, Texas)	51,4	5,6	3,7	2,3	0	0	35,0
Bê Bắc	85,5	8,1	2,7	0,9	—	—	—
Algeri	86,9	9,0	2,6	1,2	—	—	—
Iran	74,9	13,0	7,2	3,1	—	—	—
Pháp (Iacq)	49,6	4,0	2,7	1,5	19,5	22,6	0
Arập Xeut	48,1	18,6	11,7	4,6			

8.1.1.3. Than đá

Than đá là hoá thạch của các loại thực vật với thành phần khác nhau. Nó có thể thay đổi từ các loại than bùn ($\text{C}_{75}\text{H}_{140}\text{O}_{56}\text{N}_2\text{S}$) đến than antraxit ($\text{C}_{240}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{NS}$). Hàm lượng các bon tăng lên theo tuổi của than. Trong số trữ lượng than đã được xác định thì 50% nằm ở Bắc Mỹ, 38% tại châu Á, còn lại 10% châu Âu, 1% tại châu Phi và 1% - Australia.

Tỷ lệ cacbon / hydro cao của than chỉ ra rằng trong cấu trúc của nó có rất nhiều nhân thơm. Căn cứ vào đặc tính hoá học có thể thấy trong than có các nhóm hydroxyl (ancol và phenol), nitro thơm và hydro hoá cũng như khoảng 1 gốc tự do cho 5000 nguyên tử cacbon. Để biến đổi các cấu trúc trên thành các hợp chất trung gian cần có những quá trình phức tạp. Các quá trình này có thể chia làm bốn nhóm:

- Pyrolysis (cô hoá). Than được đốt nóng ở môi trường không có không khí tạo thành

cốc, nhựa than và một lượng nhỏ khí hydrocacbon. Nhựa than có thể phân chia thành dầu nhẹ (benzen, toluen, xylen), dầu phenolic (phenol, naphatalen, pyridin), creozot (crezol), dầu nặng (antraxen, phenantren) và nhựa đường (hắc ín).

- Hydro hoá: được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn và có mặt hydro. Theo phương pháp này sẽ thu được một lượng lớn hydrocacbon lỏng.

- Tách chiết: Than được nghiền nhỏ và tạo huyền phù trong các dung môi hữu cơ, sau đó đun nóng có mặt hydro trong điều kiện tương tự hydro hoá.

- Quá trình Fischer - Tropsch: quá trình đốt một phần trong luồng oxy với xúc tác coban hoặc niken. Quá trình này hiện nay chỉ còn sử dụng ở Nam Phi.

Trong bảng 8.3 là một số đặc trưng của các quá trình chế biến than.

Bảng 8.3. Lượng hydrocacbon thu được trong các quá trình chế biến than

TT	Quá trình	Điều kiện phản ứng		Lượng C/H từ 1 tấn than	
		Nhiệt độ, °C	Áp suất, bar	C/H lỏng, lit	C/H khí m ³
1	Pyrolis	1000 ÷ 1400	1 ÷ 70	160 ÷ 240	100 ÷ 140
2	Hydro hoá	400 ÷ 450	150 ÷ 200	400 ÷ 560	60 ÷ 85
3	Tách chiết		20	320 ÷ 480	100 ÷ 130
4	Fischer - Tropsch	190	30	240 ÷ 320	230 ÷ 280

8.1.1.4. Gỗ

Gỗ là một loại vật liệu composít tự nhiên bao gồm lignin, xenlulo, hemixenlulo, nước. Hàm lượng các chất trên có thể thay đổi phụ thuộc vào loại cây (bảng 8.4).

Bảng 8.4. Thành phần của gỗ (đã sấy khô); %

Loại	Xenlulo	Hemixenlulo	Lignin	Chất chiết ^(*)	Pectin
Gỗ cứng	42	38	19	3	0
Gỗ mềm	42	28	28	2	0
Bông	95	1	0	3	1

* Chất chiết: protein, nhựa, sáp.

Nhìn chung, việc chế tạo ra các monome và polyme từ gỗ là không kinh tế. Thông thường người ta xử lý gỗ bằng các phương pháp khác nhau để hạn chế các nhược điểm của nó (dễ cháy, chịu nước kém, dễ bị nấm mốc) và sử dụng ở dạng tự nhiên. Tuy nhiên có thể từ gỗ chế tạo glucose và các polyme tương ứng (bảng 8.5).

Bảng 8.5. Các polyme và monome có thể chế tạo từ gỗ

Gỗ và chất thải xenlulo

Hemixenlulo			
Lignhin			
Glucose	Fructose	Mannose	
		Sorbose	Polyuretan
		Glyxerin	Nhựa alkyd
	Hydroxylmetyl fufural	Diol	Polyuretan, polyeste
		Axit dicarboxylic	Polyamit, polyeste
	Etanol		Nhựa alkyd
		Butadien	Caosu tổng hợp
		Etylen	PVC

8.1.1.5. Các nguyên liệu có nguồn gốc động vật và thực vật khác

Động vật và thực vật chứa rất nhiều chất cao phân tử có thể sử dụng trực tiếp hoặc sau khi biến tính và xử lý hoá học. Ví dụ caosu tự nhiên, tơ tằm, xenlulo hoặc các dẫn xuất đã qua chế biến như axetat xenlulo, xenlulo ete v.v... Các sản phẩm polyme tự nhiên được sử dụng với khối lượng khá lớn. Tuy nhiên, lượng sản phẩm tự nhiên dùng để cung cấp monome lại khá nhỏ. Ngoài ra, cả chất lượng lẫn số lượng nguyên liệu từ nguồn gốc thực vật có thể thay đổi rất lớn phụ thuộc vào điều kiện thổ nhưỡng, khí hậu cũng như các nguyên nhân kinh tế và chính trị khác.

8.1.2. Các phương pháp tổng hợp polyme

Tổng hợp polyme là giai đoạn quan trọng nhất trong quá trình chế tạo vật liệu polyme. Từ một loại monome có thể tổng hợp được các polyme khác nhau khi thay đổi điều kiện của phản ứng.

Hai loại phản ứng chính để tổng hợp polyme: Phản ứng trùng hợp và phản ứng trùng ngưng.

8.1.2.1. Phản ứng trùng hợp

a. Monome

Monome của phản ứng trùng hợp là các hợp chất phân tử thấp có chứa liên kết bội (liên kết đôi hoặc liên kết ba). Thí dụ như:

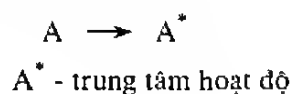
etylen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
propylen	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
vinylclorua	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
vinylaxetat	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$
metylmetylacrylat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$

b. Phản ứng trùng hợp

Phản ứng trùng hợp là phản ứng kết hợp các monome thành polyme mà không thoát ra sản phẩm phụ nào. Phản ứng trùng hợp mang tính chất của phản ứng chuỗi nên còn gọi là trùng hợp chuỗi.

Quá trình phản ứng qua ba giai đoạn theo sơ đồ sau:

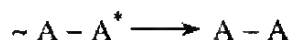
- Khởi mào (tạo ra trung tâm hoạt động):



- Phát triển mạch:



- Đứt mạch:



Trung tâm hoạt động có thể là:

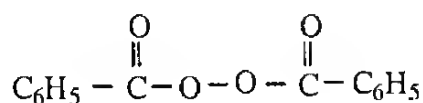
- gốc tự do: C^{\bullet}
- cacbanion: C^{\ominus}
- cacbocation: C^{\oplus}

Tùy thuộc vào bản chất trung tâm hoạt động mà phân biệt trùng hợp gốc, trùng hợp anion hay trùng hợp cation.

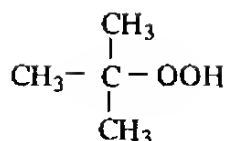
Đơn giản nhất là phản ứng trùng hợp gốc dưới tác dụng của các chất dễ dàng phân hủy ra gốc tự do ở điều kiện phản ứng (chất khởi đầu).

Các loại chất khởi đầu thông dụng:

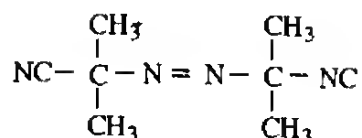
- peoxit benzoil



- hydro peoxit butyl bậc ba

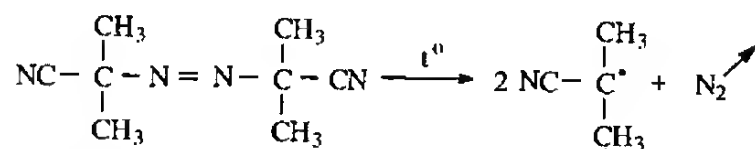
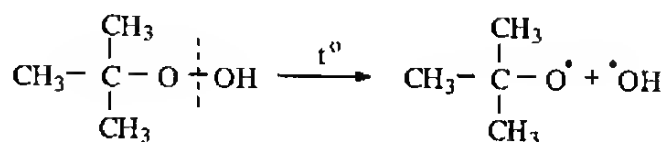
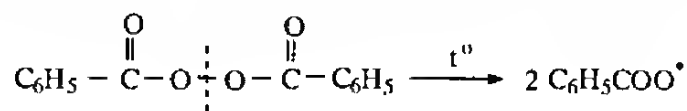


- azodiizobutyronitril



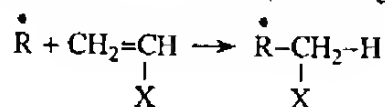
Giai đoạn khơi mào

Dưới tác dụng của nhiệt độ hay ánh sáng các chất khởi đầu phân huỷ theo phản ứng sau:



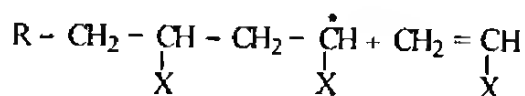
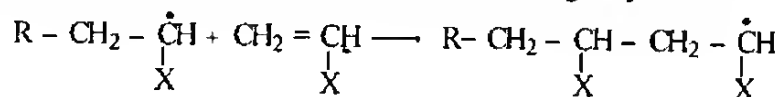
Ký hiệu các gốc tự do là R^\cdot .

Các gốc tự do trên tương tác với monome để tạo thành gốc tự do mới:



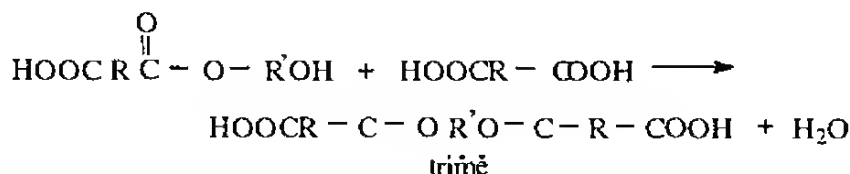
Giai đoạn phát triển mạch

Gốc tự do mới tiếp tục phản ứng với các phân tử monome tạo thành những gốc đang phát triển có mạch dài hơn và có độ hoạt động hoá học không thay đổi:

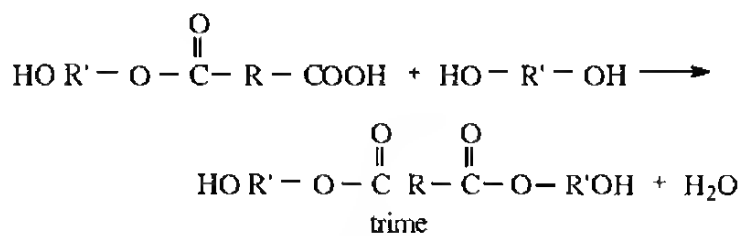


Trong phản ứng trên, nhóm cacboxyl tương tác với nhóm hydroxyl tạo liên kết mới $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ (liên kết este) và giải phóng một phân tử nước. Dime tạo thành chứa hai nhóm chức ở cuối mạch có thể phản ứng tiếp với diacid hoặc diancol để tạo thành trime:

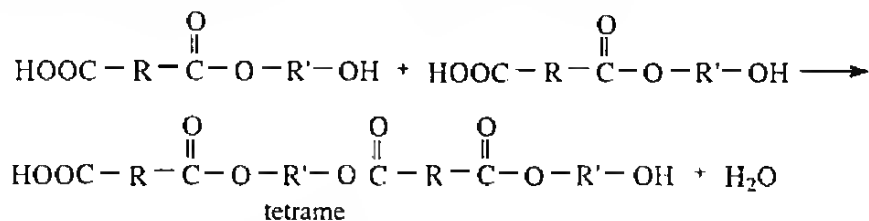
với diacid:



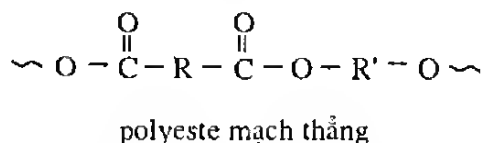
với diancol:



Dime cũng có thể tương tác với dime để tạo thành tetrame:



Các hợp chất trên vẫn chứa các nhóm chức ở cuối mạch nên chúng lại tiếp tục phản ứng tiếp như trên cho đến khi nhận được polyeste mạch thẳng với khối lượng phân tử cần thiết:



Để nhận được polyme có khối lượng phân tử cao, phản ứng trùng ngưng thường được tiến hành với sự có mặt của xúc tác và ở giai đoạn cuối sử dụng chân không để loại bỏ các hợp chất phân tử thấp.

Khác với phản ứng trùng hợp chuỗi, phản ứng trùng ngưng xảy ra theo từng bậc và polyme không được tạo thành ngay lập tức mà đòi hỏi thời gian kéo dài.

8.1.3. Các phương pháp tiến hành trùng hợp

8.1.3.1. Trùng hợp khối

Phương pháp trùng hợp khối là một trong những phương pháp phổ biến trong công nghiệp tổng hợp polyme. Để thực hiện phản ứng chỉ cần một lượng cấu tử tối thiểu: monome và chất khởi đầu.

Polyme nhận được có độ tinh khiết cao, không bị nhiễm bẩn bởi các cấu tử khác. Đây chuyển công nghệ đơn giản.

Nhược điểm chính của phương pháp này là khó thoát nhiệt phản ứng, do vậy khó điều chỉnh vận tốc của quá trình và sự phân bố khối lượng phân tử của polyme. Khi mức độ chuyển hoá cao, độ nhớt của hỗn hợp phản ứng rất lớn dẫn đến sự thoát nhiệt cực kỳ khó khăn gây nên sự quá nhiệt cục bộ. Hiện tượng này làm phân huỷ và thay đổi tính chất của polyme.

8.1.3.2. Trùng hợp dung dịch

Ngoài monome và chất khởi đầu còn có mặt dung môi. Nhiệt của phản ứng nung nóng và bay hơi một phần dung môi, nhờ đó khắc phục được nhược điểm quá nhiệt cục bộ của trùng hợp khối. Ngoài ra, độ nhớt của hỗn hợp phản ứng nhỏ hơn nên sự khuấy trộn tốt hơn.

Trùng hợp dung dịch ít được sử dụng trong công nghiệp hơn so với trùng hợp khối vì dung môi tinh khiết thường rất đắt. Phương pháp này chỉ được dùng trong trường hợp polyme được sử dụng dưới dạng dung dịch.

8.1.3.3. Trùng hợp huyền phù

Trùng hợp huyền phù là biến thể của trùng hợp khối, mặc dù bề ngoài có vẻ giống trùng hợp nhũ tương.

Hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- Monome
- Chất khởi đầu (tan trong monome)
- Môi trường phân tán – nước
- Chất ổn định

Nhờ sự khuấy trộn mãnh liệt, monome phân tán trong môi trường nước dưới dạng giọt có kích thước từ 0,01 đến 0,05 cm.

Tỷ lệ monome và nước từ 1/3 đến 1/1. Mỗi giọt monome trong hệ huyền phù được coi là những thiết bị phản ứng trùng hợp khối cực nhỏ có bề mặt thoát nhiệt với môi trường nước lớn nên tránh được hiện tượng quá nhiệt cục bộ trong trùng hợp khối.

Cùng với sự tiến triển của quá trình trùng hợp, độ nhớt bên trong các giọt tăng lên, do đó việc chia nhỏ các giọt đã dính kết với nhau bằng sự khuấy trộn đơn thuần trở nên khó

khăn. Để ngăn chặn hiện tượng dính kết các giọt với nhau cần bổ sung các chất ổn định. Các chất ổn định thường dùng là các polyme tan trong nước như polyvinylanol, metyl xenlulo.

Nhược điểm của quá trình trùng hợp huyền phù là polyme bị nhiễm bẩn bởi chất ổn định, do đó polyme thu được sau phản ứng phải qua công đoạn rửa và sấy.

8.1.3.4. Trùng hợp nhũ tương

Trùng hợp nhũ tương là phương pháp công nghiệp cực kỳ quan trọng để tổng hợp polyme. Sản lượng polyme trên thế giới nhận được từ phương pháp này lên tới hàng chục triệu tấn/năm.

Sở dĩ phương pháp trùng hợp nhũ tương được ứng dụng nhiều là do nó có một loạt ưu điểm hơn hẳn so với trùng hợp khối và trùng hợp huyền phù:

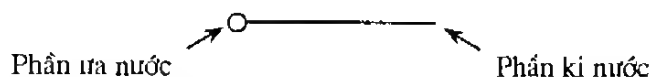
- Vận tốc trùng hợp cao;
- Nhiệt độ phản ứng thấp;
- Sự phân bố khối lượng phân tử polyme đồng đều hơn.

Hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- Monome (khoảng 30 ÷ 60% khối lượng của môi trường phản ứng);
- Chất khởi đầu tan trong môi trường phản ứng;
- Môi trường phản ứng (thường là nước);
- Chất điều chỉnh khối lượng phân tử;
- Dung dịch muối đệm để ổn định độ pH của môi trường.

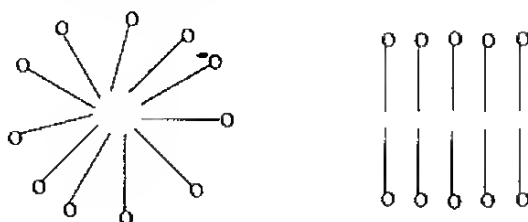
Chất khởi đầu tan trong môi trường nước có thể là persulfat amoni hoặc hệ oxy hoá - khử như hydroperoxyt và ion Fe^{2+} .

Chất nhũ hoá thường dùng là muối của axit béo (xà phòng). Chất nhũ hoá thường được biểu diễn như sau:



Chất nhũ hoá tan rất ít trong nước và tạo ra tập hợp hàng trăm phân tử - gọi là mixel.

Mixel có dạng hình cầu hoặc hình tấm có kích thước từ 0,01 ÷ 0,03 μm (xem hình 8.1).



Hình 8.1. Hình dạng mixell

Một phần nhỏ monome hoà tan trong phần kị nước của các mixel, còn phần lớn tồn tại dưới dạng các giọt nhỏ kích thước từ $1 \div 10 \mu\text{m}$ được bao phủ bởi các phân tử chất nhũ hoá.

Phản ứng trùng hợp xảy ra bên trong các mixel, monome trong các giọt là lượng dự trữ bổ sung vào các mixel. Kết thúc phản ứng, hạt polyme có kích thước từ $400 \div 800 \text{ \AA}$ được loại bỏ chất nhũ hoá, rồi rửa và sấy.

Nhược điểm của phương pháp nhũ tương là polyme bị nhiễm bẩn bởi chất nhũ hoá do đó tính chất cách điện của polyme kém hơn polyme nhận được bằng phương pháp huyền phù.

8.2. GIA CÔNG VẬT LIỆU POLYME

8.2.1. Tính chất gia công của vật liệu polyme

Đa số vật liệu polyme thông dụng được gia công ở trạng thái nóng chảy, sau đó làm lạnh. Do đó, để kiểm tra và điều chỉnh các bước gia công, người ta thường sử dụng các đại lượng không có thứ nguyên như độ đàn, khả năng điền khuôn, khả năng kéo sợi, khả năng định hướng. Những đại lượng này được thể hiện qua các thông số thực tế (chỉ số chảy, chỉ số giãn khuôn v.v...) sẽ xét dưới đây.

a. Phân loại phương pháp gia công

Mục đích của gia công là biến đổi vật liệu polyme ở dạng xuất xưởng (hạt, bột, chất lỏng nhớt v.v...) thành dạng sản phẩm để sử dụng. Thông thường trong gia công thường kèm theo các biến đổi vật lý, nhưng cũng có nhiều biến đổi hoá học của vật liệu có thể xảy ra.

Có thể chia các phương pháp gia công thành mấy nhóm.

1. Đùn đơn thuần: vật liệu được ép qua đầu đùn định hình thành sản phẩm như ống, tấm, các profile khác nhau hoặc bọc các loại cáp.
2. Đùn kèm theo một công đoạn xử lý: sau khi vật liệu qua đầu đùn cần có một công đoạn xử lý tiếp theo để định hình sản phẩm, ví dụ thổi màng, thổi khuôn, kéo sợi, kéo màng có xử lý nhiệt v.v...
3. Tạo hình trong khuôn: vật liệu được đưa vào khuôn để định hình bằng cách ép phun (injection) hoặc ép áp lực (compression).
4. Gia công tạo hình: là tập hợp các phương pháp định hình sản phẩm như tạo hình bằng chân không, cán ép, đúc quay, tạo xoắn v.v...

Đặc trưng chung của tất cả các quá trình gia công trên có thể được mô tả qua các công đoạn sau:

- Trộn cơ học, làm nóng chảy và đồng hoá;
- Vận chuyển và đùn;
- Kéo hoặc thổi (bản thân việc định hình);
- Làm lạnh và hoàn thiện.

Mỗi một quá trình gia công đều phải đáp ứng một số yêu cầu nào đó về mặt kinh tế. Thông thường phương pháp có lợi nhất về kinh tế (giá rẻ nhất) lại là kém nhất về mặt công nghệ. Vì vậy một quá trình được thương mại hoá thường phải là một sự thỏa hiệp giữa chất lượng cao và giá thành hạ.

Có ba vấn đề đặc biệt quan trọng cần chú ý khi xét đến việc gia công polyme:

1. Khả năng gia công (hoặc tái sinh) của polyme.
2. Khả năng kiểm tra được quá trình.
3. Ảnh hưởng của quá trình đến tính chất sản phẩm.

Sau đây là một số tính chất quan trọng liên quan đến gia công polyme.

b. Một số tính chất gia công quan trọng

1. Khả năng ép đùn

Trong quá trình ép đùn, polyme nóng chảy được ép liên tục qua đầu đùn với thiết diện cho trước để tạo hình sản phẩm khi làm lạnh. Có nhiều dạng thiết diện (profile) như: ống, tấm, màng, ống đặc, sợi và các hình khác.

Độ nhớt trượt (η) là tính chất quan trọng nhất xác định khả năng ép đùn của polyme. Nó phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ và ứng suất trượt (tức là vào gradient áp suất). Vì vậy, cùng với hình học của máy ép đùn (L/d) đại lượng này sẽ quyết định công suất ép đùn. Nói cách khác, ba thông số quan trọng nhất trong quá trình ép đùn là:

$$\frac{\Delta p \cdot d}{\eta v} ; \quad \frac{L}{d} ; \quad \frac{\eta}{\eta_0}$$

Trong đó:

Δp - độ giảm áp suất; v - tốc độ trung bình của polyme nóng chảy (liên quan trực tiếp với tỷ suất chảy); L, d - độ dài và đường kính đặc trưng cho máy; η - độ nhớt trượt; η_0 - độ nhớt tại tỷ suất trượt bằng 0. Trên thực tế, để định lượng khả năng ép đùn của polyme, có hai tính chất cần xác định:

- Chỉ số chảy (MFI hoặc MI).
- Tốc độ chảy tại các áp suất (và nhiệt độ) khác nhau.

Chỉ số chảy

Chỉ số chảy là đại lượng được sử dụng rộng rãi để đánh giá khả năng ép đùn của nhựa nhiệt dẻo, nhất là polyolefin. Theo phương pháp tiêu chuẩn, đó là lượng polyme được đùn trong 10 phút ở nhiệt độ cố định (190°C) qua đầu đùn với đường kính lỗ là 2,2 mm và khối lượng tiêu chuẩn ép lên piston là 2160 g (ASTM D 1238).

Tuy được sử dụng rộng rãi, MI cũng có một số nhược điểm:

- Tỷ suất trượt của các polyme khác nhau có thể rất khác nhau do đặc tính không Niuton khi chảy. Vì vậy, các polyme có cùng giá trị MI có thể có khả năng gia công rất

khác nhau.

- Nhiệt độ tiêu chuẩn 190⁰C là được chọn cho polyetylen, vì vậy với các polyme khác nhiệt độ này thường ít phù hợp.

- Biến dạng của polyme nóng chảy phụ thuộc thời gian, trong khi đó không có sự điều chỉnh nào đối với sự bất thường của dòng chảy tại điểm vào và ra khỏi đầu đùn trong quá trình xác định MI. Sự điều chỉnh cũng là cần thiết khi đo MI của các polyme với các đặc trưng chảy khác nhau.

Mặc dù vậy, MI là một trong những thông số được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp do sự đơn giản của nó. Trong bảng 8.6 là một số giá trị MI cần có với các chế độ gia công khác nhau.

Bảng 8.6. Giá trị MI cho các công nghệ

Phương pháp gia công	Sản phẩm	Giá trị MI cần thiết
Ép đùn	Ống	< 0,1
	Tấm, chai, ống mỏng	0,1 ÷ 0,5
	Bọc cáp	0,1 ÷ 1
	Tấm mỏng, sợi đơn	0,5 ÷ 1
	Màng	9 ÷ 15
Ép phun	Sản phẩm thông thường	1 ÷ 2
	Sản phẩm mỏng	3 ÷ 6
Phủ	Giấy phủ nhựa	9 ÷ 15
Tạo hình chân không	Các loại sản phẩm	0,2 ÷ 0,5

Giá trị MI = 1,0 tương đương độ nhớt chảy 1,5.10⁻⁴ N.s/m² (1,5.10⁵ pois).

* *Biểu đồ tốc độ chảy*

Việc xác định sự phụ thuộc của tốc độ chảy (tính bằng khối lượng hoặc thể tích polyme chảy qua thiết diện trong 1 đơn vị thời gian) vào nhiệt độ và áp suất sẽ cho biết nhiều thông tin về quá trình chảy.

Các kết quả đo trên được dùng để xây dựng đồ thị:

$$\frac{32}{T_i d^3} \phi \eta_0 - \frac{\Delta p}{4 \frac{L}{d}} \quad (\text{hoặc } \dot{\gamma} \eta_0 \sim \tau)$$

Trong đó: ϕ - lưu lượng chảy (thể tích chảy trong 1 đơn vị thời gian); d, L - đường kính và độ dài mao quản; $\dot{\gamma}$ - tỷ suất trượt; τ - ứng suất trượt; Δp - độ giảm áp suất.

Từ đó có thể đánh giá ảnh hưởng của áp suất và thông số hình học của máy đến tốc độ chảy nếu biết mối tương quan $\eta_0 - T$.

2. Khả năng điền khuôn

Khác với quá trình ép đùn, quá trình ép khuôn được thực hiện một cách gián đoạn: polyme nóng chảy được ép vào khuôn đủ cho một sản phẩm rồi làm lạnh ngay sau đó để có hình dạng cần thiết. Một số thông số dưới đây có thể được dùng để đánh giá khả năng điền khuôn của polyme.

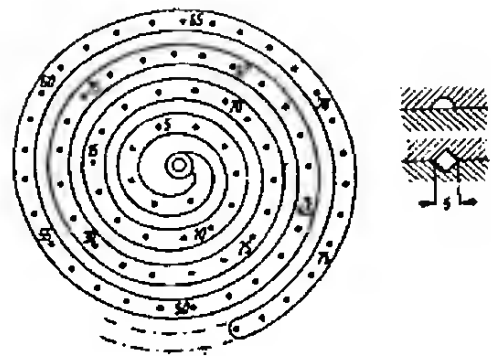
* Độ dài chảy xoắn ốc

Đây là một chỉ số được sử dụng rộng rãi để đánh giá độ điền khuôn của polyme. Để xác định chỉ số này người ta sử dụng khuôn hình xoắn ốc (hình 8.2).

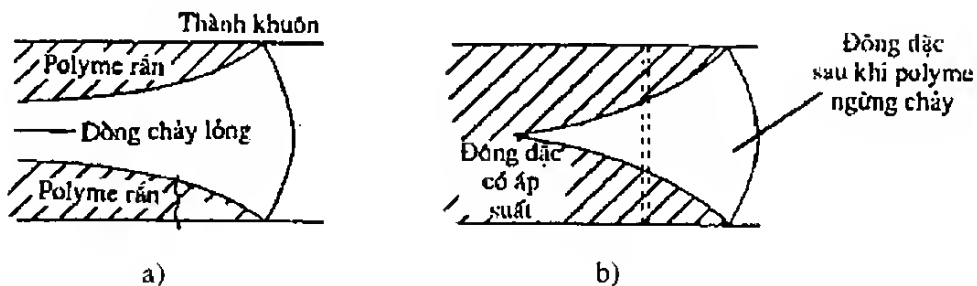
Polyme nóng chảy được bơm vào khuôn dưới một áp suất, chảy theo hình xoắn ốc và nguội dần. Độ dài của polyme trong khuôn chính là kết quả thử nghiệm (độ dài chảy xoắn ốc). Hình dạng của khuôn, nhiệt độ và áp suất đều được chuẩn hoá.

Độ dài chảy xoắn ốc của polyme phụ thuộc vào hai nhóm biến số: điều kiện gia công (nhiệt độ, áp suất, đường kính đường xoắn) và các tính chất lưu biến, tính chất nhiệt của polyme (độ nhớt, độ dẫn nhiệt, mật độ, entalpi của vật liệu polyme).

Trong các nghiên cứu của Holmes và cộng sự đã chỉ ra rằng độ dài đường xoắn ốc phụ thuộc vào sự truyền nhiệt (hình 8.3).



Hình 8.2. Khuôn chảy xoắn. Lỗ bơm nhựa nằm ở giữa khuôn.



Hình 8.3. Dòng chảy và sự đông đặc trong khuôn.

Có thể thấy polyme nóng chảy khi tràn vào kênh dẫn trong khuôn sẽ bị đông đặc lại tại vị trí tiếp xúc thành kênh dẫn, điều đó làm thiết diện dòng chảy nhỏ đi (hình 8.3.a). Quá trình làm lạnh tại thành khuôn sẽ tiếp diễn cho tới khi lớp polyme đông đặc tại 2 phía đối diện chạm vào nhau và dòng chảy ngừng lại (hình 8.3b).

Ở đầu đoạn đông cứng sẽ có một lõi chất lỏng còn lại sau khi dòng chảy ngừng lại.

Lõi này sẽ tiếp tục đông đặc ở trạng thái không chịu ứng suất và do đó sẽ có tính đẳng quang (đẳng hướng quang học), trong khi đó toàn bộ độ dài còn lại của đường xoắn bị đông đặc dưới một ứng suất đẩy nên sẽ bất đẳng hướng về quang học (lưỡng chiết).

Nếu dừng áp suất bơm trước khi dòng chảy bị ngừng lại do truyền nhiệt, độ dài đường xoắn ốc sẽ ngắn hơn. Vì vậy, bằng cách duy trì lực bơm với những khoảng thời gian khác nhau có thể xác định thời gian cần thiết để có độ dài đường xoắn ốc L lớn nhất (còn gọi là thời gian dừng làm lạnh - freeze - off time - t_f). Có thể xác định gần đúng t_f theo công thức sau:

$$t_f \approx C \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right) \rho \frac{d^2}{\lambda} = f \left(\frac{T_{\text{rắn}} - T_k}{T - T_k} \right) \quad (8-1)$$

Trong đó: ΔH - hiệu entalpi của polyme lỏng và polyme đông đặc; ρ - mật độ polyme đông đặc; ΔT - hiệu nhiệt độ của polyme nóng chảy và thành khuôn; d - đường kính hiệu dụng của kênh dẫn; λ - độ dẫn nhiệt của polyme đông đặc; C - hằng số phụ thuộc hình học thiết diện kênh dẫn; $T_{\text{rắn}}$, T , T_k - tương ứng nhiệt độ polyme đông đặc, nóng chảy và nhiệt độ khuôn.

Trong phương trình trên có thể thấy không có hai yếu tố là độ nhớt và áp suất bơm vì chúng chỉ có ảnh hưởng tới quá trình chảy mà không liên quan gì đến quá trình truyền nhiệt.

3. Khả năng kéo sợi

Tính chất này là khả năng của polyme chuyển sang dạng sợi liên tục ở thể rắn nhờ quá trình kéo ở trạng thái chảy. Như vậy polyme có khả năng kéo sợi cần thoả mãn ba yêu cầu:

- Có độ bền nhiệt và bền hoá cao ở nhiệt độ đủ lớn, tức là nhiệt độ mà polyme có thể chảy qua lỗ kéo.
- Sợi chất lỏng phải đủ bền để không bị hư hại trong quá trình đông rắn.
- Sợi phải có độ giãn dài lớn trong quá trình kéo.

Yêu cầu thứ nhất phụ thuộc với bản chất polyme, còn hai yêu cầu sau gắn liền với độ ổn định của dòng chảy.

* Độ ổn định của sợi chất lỏng trong quá trình kéo ở thể nóng chảy

Trong điều kiện kéo ở thể nóng chảy polyme, bức tranh sẽ rất phức tạp do tốc độ dòng chảy luôn luôn tăng (đường kính dòng chảy giảm), trong khi bản thân chất lỏng không tuân theo định luật chảy Niuton. Ngoài ra, nhiệt độ giảm xuống kéo theo các tính chất vật lý cũng thay đổi. Tuy vậy, độ ổn định của chất lỏng phi Niuton trong điều kiện kéo không đẳng nhiệt phụ thuộc nhiều vào tỷ số $v \cdot \eta / \lambda$, trong đó v - tốc độ dòng chảy, η - độ nhớt, γ - sức căng bề mặt. Trong đa số trường hợp, dòng chảy có thể coi là ổn định nếu hệ thức sau được thoả mãn trong cả vùng chảy:

$$\frac{L_{\text{max}}}{d} = 36 \frac{v \eta}{\gamma} \quad (8-2)$$

Trong đó: L_{\max} - độ dài dòng ổn định lớn nhất; d - đường kính dòng chảy; các thông số η , v , γ đã nêu trên.

Trong bảng 8.7 nêu lên ứng dụng tiêu chuẩn dòng chảy bền đối với ba loại vật liệu chảy.

Bảng 8.7. Áp dụng tiêu chuẩn dòng chảy bền cho các loại vật liệu chảy

Thể nóng chảy	η ; N.s/m ²	λ ; N/m	η/λ
Kim loại	0,02	0,4	0,05
Thủy tinh	100	0,3	300
Polyme	104	0,025	4×10^5

Từ bảng 8.7 có thể thấy để có dòng chảy ổn định (thỏa mãn phương trình 8.2) kim loại phải được kéo với tốc độ cao không thực tế (trên 5000 m/s cho sợi đường kính 1 mm và độ dài 10 m). Sự thật là thủy tinh có thể kéo sợi từ thể nóng chảy, còn kim loại thì không thể. Cũng từ bảng trên cho thấy polyme có độ nhớt ở thể nóng chảy cao là yêu cầu quan trọng để có thể kéo sợi từ thể nóng chảy.

** Hiệu ứng tự gia cường trong quá trình kéo ở thể nóng chảy*

Trong quá trình kéo ở thể nóng chảy, độ nhớt của polyme sẽ tăng lên. Hiệu ứng này được coi là sự “tự gia cường” của polyme trong quá trình chảy. Độ nhớt tăng lên do 2 yếu tố: do bản chất polyme (đặc tính không Niuton khi chảy) và do sự giảm dần nhiệt độ của dòng chảy. Mặc dù cả hai yếu tố trên đều cần thiết cho quá trình kéo sợi ở thể nóng chảy nhưng cũng có nhiều trường hợp không quan sát thấy sự tăng độ nhớt trong quá trình kéo. Ngược lại, độ nhớt có thể giảm đi khi tốc độ biến dạng tăng.

** Độ bền của thể nóng chảy*

Dòng chảy lỏng có thể bị ngắt gãy trong quá trình kéo. Sự gãy này liên quan đến độ bền kết dính nội của polyme nóng chảy, còn gọi là độ bền của thể nóng chảy.

Một phương pháp thử nhanh độ bền của thể nóng chảy được thực hiện như sau (Brusse, 1967). Polyme lỏng được đùn qua một lỗ kích thước tiêu chuẩn với một tốc độ cố định. Sợi polyme được chảy ra được quấn vào puli với tốc độ khác nhau: trong quá trình thử, tốc độ quấn được tăng dần cho đến khi sợi đứt, đồng thời lực kéo được ghi lại theo thời gian.

Các polyme thường khác nhau rất xa cả về độ bền thể nóng chảy lẫn về độ kéo dài tối đa của sợi. Với một polyme, độ bền thể nóng chảy sẽ tăng khi độ nhớt tăng.

Phương pháp trên rất hữu hiệu để so sánh các polyme. Tuy nhiên, sự giải thích về lý thuyết gần như không thể thực hiện được vì tiền sử polyme (về nhiệt độ và ứng suất) thường không xác định được.

4. Khả năng định hướng

Đây là khả năng của polyme ở trạng thái rắn (vô định hình hoặc tinh thể) có thể định

hướng theo một hướng nào đó (đôi khi theo hai hướng). Công nghệ định hướng polyme thường chỉ có lợi cho những sản phẩm có tỷ lệ hình dạng (độ dài / đường kính) lớn như sợi, màng v.v... vì mục đích của nó là hoàn thiện tính chất cơ học, đặc biệt là theo hướng kéo.

Trong công nghiệp, phương pháp định hướng quan trọng nhất là kéo (drawing) tạo sợi hoặc màng, mặc dù một vài phương pháp khác, như cán tráng chẳng hạn, cũng tạo nên hiệu ứng định hướng.

Hiện tượng thường gặp nhất khi kéo là tạo thành “cổ eo”, tức là giảm đường kính mẫu trong khi kéo.

Khi xuất hiện cổ eo, với diện tích thiết diện là A , ứng suất tại đó sẽ là:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (8-3)$$

Trong đó F - lực kéo tác dụng lên mẫu.

Với điều kiện mật độ vật liệu không đổi ta có:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\Delta L}{\Delta L_0} = \lambda \quad (8-4)$$

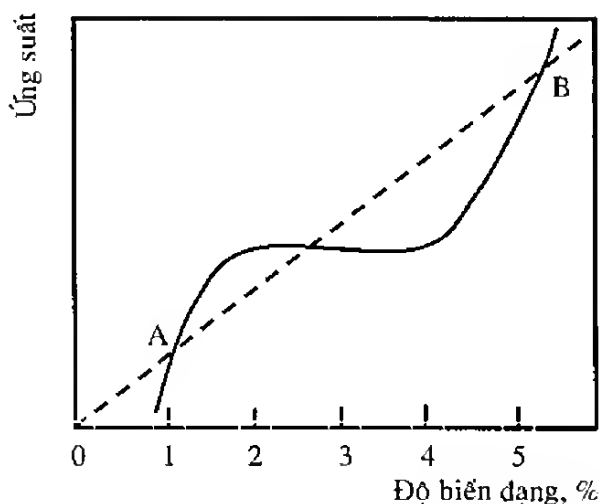
Trong đó: A_0 - diện tích thiết diện ban đầu của mẫu; ΔL - chiều dài phần “cổ eo”; ΔL_0 - chiều dài ban đầu phần “cổ eo”; λ - độ biến dạng của cổ eo.

Kết hợp (8-3) và (8-4) được phương trình:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \cdot \lambda$$

Như vậy, với lực kéo không đổi, ứng suất sẽ tăng tỷ lệ thuận với độ biến dạng. Trên hình 8.4, sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng đường ngắt quãng. Tuy nhiên, do cơ chế biến dạng của polyme khá phức tạp nên công thức trên không hoàn toàn đúng với thực tế.

Nhiều polyme có đường cong biến dạng - ứng suất với hai điểm uốn khi xuất hiện cổ eo (hình 8.4, đường liền). Hiện tượng này đôi khi được gọi là “tự gia cường”. Hai điểm A và B trên đồ thị cho thấy với tỷ suất kéo khác nhau (độ biến dạng khác nhau) có thể cùng tồn tại hai diện tích thiết diện ngang khác nhau trên một mẫu. Như vậy, có nghĩa là phần vật liệu với thiết diện ở điểm A sẽ chuyển sang vật liệu có thiết diện ở điểm B khi sợi được định hướng.



Hình 8.4. Đường phụ thuộc của ứng suất σ vào độ biến dạng.

Vì vậy, tiêu chuẩn đầu tiên của sự định hướng là đường cong biến dạng - ứng suất của vật liệu phải cho thấy sự “tự gia cường” (hình 8.4). Tuy nhiên đây là điều kiện cần nhưng chưa đủ. Cần có tiêu chuẩn thứ hai là vật liệu cần có độ linh động phân tử đủ lớn để có thể đáp ứng được sự giảm thiết diện khá nhanh. Độ linh động này phụ thuộc cấu trúc vật liệu. Thông thường, polyme bán tinh thể kéo được ở khoảng nhiệt độ dưới nhiệt độ nóng chảy một chút và cao hơn nhiệt độ hoá thủy tinh một chút. Còn polyme vô định hình thường được kéo ở khoảng xung quanh nhiệt độ hoá thủy tinh. Cần lưu ý là khi tốc độ kéo đủ lớn, nhiệt độ của sợi polyme có thể cao hơn đáng kể so với xung quanh.

Thông số định lượng thường được sử dụng để mô tả hiện tượng kéo được gọi là “tỷ suất kéo tự nhiên”. Trên hình 8.4, đây là độ biến dạng của cổ eo tương ứng với điểm B. Tỷ suất kéo tự nhiên không phải là hằng số, nó phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm, ví dụ nhiệt độ hoặc tốc độ kéo. Tuy nhiên mức độ dao động của giá trị tỷ suất kéo tự nhiên có thể cho biết thông tin về khả năng định hướng của một polyme nào đó. Nói chung, vật liệu polyme có thể chia làm mấy nhóm sau:

- Polyme vô định hình điển hình, ví dụ polystyren hoặc polysunfon. Loại này thường có độ tự gia cường thấp, tỷ suất kéo tự nhiên khoảng $1,5 \div 2,5$.

- Polyme có khả năng kết tinh một phần trong quá trình kéo, ví dụ một vài sợi tổng hợp như polyeste, polyamit. Tỷ suất kéo tự nhiên của chúng khoảng $4 \div 5$.

- Polyme tinh thể điển hình như polyetylen, polypropylen. Tỷ suất kéo tự nhiên của chúng khá cao: $5 \div 10$, và nếu kết hợp với một số thủ pháp kéo sợi đặc biệt, giá trị này có thể đạt đến 50.

Nói tóm lại, khả năng định hướng của polyme phụ thuộc vào sự đông cứng (tự gia cường) khi biến dạng của nó. Điều này lại phụ thuộc vào vùng nhiệt độ mà tại đó phân tử polyme thể hiện được độ linh động đủ lớn.

8.2.2. Tạo hình không phôi vật liệu polyme

Tạo hình không phôi sản phẩm polyme có thể hiểu là các quá trình công nghệ chế tạo ra sản phẩm từ nguyên liệu đầu không qua giai đoạn tạo phôi và gia công cơ khí. Các quá trình công nghệ này có thể tóm tắt ngắn gọn là “tạo hình và định hình”. Chúng bao gồm một số kỹ thuật chung sau đây:

1. Tạo hình ở thể nóng chảy - dùng cho cả polyme nhiệt rắn và nhiệt dẻo. Nhóm này bao gồm ép đùn, ép phun, ép khuôn, cán tráng. Đây là nhóm công nghệ quan trọng nhất.

2. Tạo hình polyme ở trạng thái mềm cao (rubbery) - bao gồm tạo hình chân không, tạo hình áp suất và ép áp lực.

3. Tạo hình từ dung dịch.

4. Tạo hình từ nhũ tương.

5. Tạo hình từ các polyme phân tử lượng thấp hoặc tiền polyme để tạo thành sản phẩm có phân tử lượng cao hơn.

Các phương pháp thứ 3 và thứ 4 thường kèm theo công đoạn tách dung môi hoặc làm khô sau khi tạo hình sản phẩm. Phương pháp thứ 5 được hoàn thành trong quá trình đồng trùng hợp các nguyên liệu đầu. Trong phạm vi chương này sẽ chỉ xét các vấn đề liên quan đến hai nhóm phương pháp đầu.

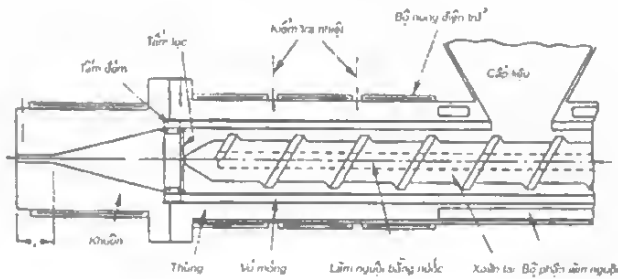
a. Tạo hình không phoi nhựa nhiệt dẻo

Những nguyên tắc cơ bản nhất của quá trình tạo hình polyme nhiệt dẻo có thể được minh họa trong hình 8.5, bao gồm ép đùn, ép phun, thổi chai, cán tráng.

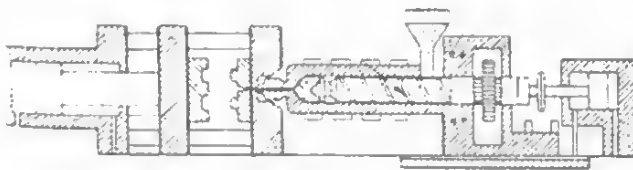
Để nâng cao tối đa hiệu suất sử dụng của từng phương pháp cần xét đến một loạt các yếu tố sau:

- Khả năng hút ẩm của polyme compound.
- Đặc tính của hạt.
- Các tính chất nhiệt có ảnh hưởng đến sự nóng chảy và làm lạnh polyme.
- Độ bền nhiệt.
- Tính chất chảy.
- Khả năng kết tinh.
- Khả năng định hướng.

a)



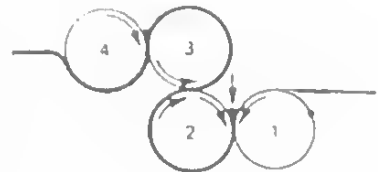
b)



c)



d)



Hình 8.5. Một số phương pháp tạo hình nhựa nhiệt dẻo:

- a- ép đùn: vật liệu được đùn liên tục từ trục vít qua đầu đùn để tạo ra sản phẩm có thiết diện cố định; b- ép phun: vật liệu được phun ngắt quãng nhờ chuyển động tiến - lùi của bơm trục vít vào khuôn có nhiệt độ thấp hơn để định hình trong khuôn; c- thổi chai: đầu đùn được đưa vào trong khuôn ở nhiệt độ cao hơn điểm chảy của vật liệu; d- cán tráng: vật liệu ở trạng mềm được cán thành tấm giữa các trục cán.

** Khả năng hút ẩm của polyme compound*

Compound - đó là hỗn hợp của polyme với các phụ gia và chất độn (chất chống lão hoá, màu, bột độn, v.v...). Điều rất quan trọng là compound không được có nước và các chất lỏng có độ sôi thấp. Các chất lỏng này có thể tạo ra hơi ở nhiệt độ gia công cao dẫn đến tạo ra các lỗ hổng và một số khuyết tật khác trong sản phẩm. Nhiệt độ gia công càng cao thì hàm lượng nước cho phép trong sản phẩm càng thấp vì nhiệt độ cao hơn sẽ tạo ra thể tích hơi lớn hơn với cùng một khối lượng nước. Ví dụ, với polycacbonat (gia công ở 300°C) hàm lượng nước cho phép nhỏ hơn 0,02%, còn với axetat xenlulo (gia công ở 170°C , lượng nước tới 0,3% là chấp nhận được.

Cần lưu ý là compound trên cơ sở các polyme kỵ nước vẫn có thể hút ẩm do sự có mặt của các phụ gia ưa nước.

** Đặc tính của hạt nhựa*

Nhiều khi trên thực tế người ta sử dụng các hạt nhựa với kích thước và hình dạng khác nhau nhận được từ các thiết bị tạo hạt không chuẩn. Tuy nhiên, nếu các hạt có hình dạng và kích thước đồng nhất thì tốc độ đùn qua sẽ cao hơn nhiều. Ngoài ra, sự đột nóng và điều khiển các tính chất chảy cũng sẽ tốt hơn hẳn đối với mọi công nghệ sử dụng hạt đồng đều.

** Các tính chất nhiệt có ảnh hưởng đến sự nóng chảy và làm lạnh polyme*

Các polyme compound rất khác nhau về nhiệt lượng cần thiết để đưa chúng lên tới trạng thái nóng chảy. Thậm chí có thể với nhiệt độ nóng chảy như nhau, nhiệt lượng cần thiết để nóng chảy hai polyme có thể rất khác nhau (x. polyetylen và polystyren - bảng 8.8).

Quá trình làm nguội, cụ thể là tốc độ làm nguội, có ảnh hưởng lớn đến tính chất polyme. Nó ảnh hưởng trước hết đến các quá trình hồi phục bên trong vật liệu, từ đó gây ra sự bất đẳng hướng về tính chất cơ học (thay đổi mức độ định hướng phân tử, tạo ra các ứng suất nội v.v...). Tốc độ làm nguội cũng ảnh hưởng đến tốc độ phát triển tinh thể, mà polyme với cấu trúc tinh thể lớn sẽ có tính chất khác hẳn polyme với cấu trúc tinh thể nhỏ. Vì vậy cần đặc biệt quan tâm đến tốc độ làm nguội, nhất là với các sản phẩm có độ dày lớn vì tốc độ làm nguội trên bề mặt (nơi tiếp xúc với khuôn) và trong lòng sản phẩm sẽ rất khác nhau.

** Độ bền nhiệt*

Các polyme có độ bền nhiệt rất khác nhau. Vì vậy, để tiến hành gia công polyme thành sản phẩm cần xem xét độ bền nhiệt của polyme. Cụ thể là các vấn đề sau:

- Vật liệu có thể chịu được nhiệt độ gia công trong bao lâu khi có hoặc không có oxy?
- Nếu vật liệu (hoặc sản phẩm) không đủ bền nhiệt thì các tính chất bị ảnh hưởng thế nào?
- Nếu vật liệu bị phân huỷ nhiệt thì các sản phẩm phân huỷ là gì?
- Sự phân huỷ nhiệt liệu có được xúc tác bởi kim loại có trong thiết bị hoặc bởi các hoá chất khác có trong polyme không?

Việc làm rõ và giải quyết các vấn đề trên sẽ cho phép chọn chế độ và thiết bị gia công đúng đắn, tránh được sự phân huỷ nhiệt của vật liệu trong quá trình gia công. Đặc biệt cần lưu ý sự phân huỷ sinh ra các sản phẩm khí có thể làm vật liệu bị rỗng, xốp và ảnh hưởng xấu đến các tính chất, nhất là tính chất cơ học của sản phẩm cuối cùng.

** Sự kết tinh*

Sự kết tinh xảy ra khi các phân tử được sắp xếp một cách trật tự. Việc sắp xếp như vậy làm tăng mật độ vật liệu, đồng thời sự co ngót cũng tăng: độ co trong khuôn của polyolefin tinh thể vào khoảng $0,015 + 0,06$ cm/cm, trong khi giá trị này của polyme vô định hình chỉ khoảng 0,005 cm/cm. Sự sắp xếp chặt chẽ cũng làm tăng tương tác giữa các mạch phân tử, do đó tính chất cơ học có thể tăng.

Nhìn chung, sự sắp xếp các phân tử thành tinh thể phụ thuộc vào cách xảy ra kết tinh: có tác nhân tạo mầm tinh thể hoặc không có tác nhân. Tốc độ làm lạnh cũng có ảnh hưởng nhất định. Vì vậy để đảm bảo chất lượng sản phẩm cần kiểm soát chặt chẽ các yếu tố trên.

** Định hướng và co ngót*

Trong quá trình gia công, các phân tử polyme có thể bị duỗi dài ra. Khi lực gây biến dạng (ví dụ để đẩy nhựa vào khuôn) đã thôi tác dụng, các phân tử bắt đầu co lại, nhưng chúng có thể không kịp co lại hoàn toàn do nhiệt độ đã hạ xuống dưới nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g . Kết quả là tạo nên sự định hướng còn lại trong sản phẩm và tương ứng với nó là ứng suất dư nội tại. Nó gây nên sự bất đẳng hướng về tính chất và vật liệu dễ bị phá huỷ khi chịu va đập.

Nhìn chung sự định hướng còn lại phụ thuộc các yếu tố sau:

- Mức độ định hướng ban đầu - phụ thuộc vào tỷ suất trượt của dòng chảy.
- Thời gian hồi phục của polyme nóng chảy trong khoảng từ nhiệt độ gia công T_p tới nhiệt độ đông đặc T_s (T_s là nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g với polyme vô định hình và nhiệt độ nóng chảy tinh thể T_{nc} đối với polyme tinh thể ($T_g < T_{nc} < T_m$)).
- Thời gian làm nguội từ T_p xuống T_s . Điều này phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường xung quanh và nhiệt dung riêng của vật liệu polyme nóng chảy.

Độ co ngót cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến sản phẩm. Như đã nêu trên, polyme tinh thể có độ co ngót lớn hơn polyme vô định hình. Những yếu tố chính làm tăng độ co ngót là:

- Tăng nhiệt độ khuôn - đồng nghĩa với kéo dài thời gian cho sự kết tinh kịp xảy ra với một tốc độ hợp lý.
- Giảm thời gian cấp liệu vào khuôn - nghĩa là giảm lượng vật liệu trong khuôn.
- Giảm áp suất cấp liệu - cũng là giảm mật độ vật liệu trong khuôn.

Thông thường độ co ngót dọc hướng dòng chảy khác với độ co ngót ngang hướng dòng chảy. Việc tăng nhiệt độ chảy thường làm giảm độ co “dọc hướng” nhưng lại tăng độ co “ngang hướng”. Tuy vậy độ co thể tích lại ít chịu ảnh hưởng của nhiệt độ nóng chảy.

Bảng 8.8. Nhiệt lượng cần thiết để làm nóng chảy polyme ở nhiệt độ gia công và nhiệt toả ra khi làm nguội tới nhiệt độ khuôn của một số polyme

Polyme	Nhiệt gia công; °C	Nhiệt độ khuôn; °C	Tỷ trọng	Nhiệt dung riêng; J/kg.K	Nhiệt cần thiết làm nóng chảy		Nhiệt toả ra khi làm nguội	
					J/g	J/cm ³	J/g	J/cm ³
Polyetesonfon	360	150	1,37	1150	391	285	242	177
Polyetylen terephatalat								
- Tinh thể	275	135	1,38	2180	556	403	305	221
- Vô định hình	265	20	1,34	1970	483	360	483	360
Polystyren	200	20	1,05	1720	310	295	310	295
Polyaxetal	205	90	1,41	3000	555	394	345	245
Polycacbonat	300	90	1,20	1750	490	408	368	307
ABS	240	60	1,04	2050	451	434	369	335
Polymetylmetylacrylat	260	60	1,18	1900	456	386	380	322
LDPE	200	20	0,92	2780	500	543	500	543
HDPE	260	20	0,96	3375	810	843	810	843
PP	260	20	0,91	2790	670	736	670	736
Nylon 6	250	80	1,13	3060	703	623	520	460
Nylon 66	280	80	1,14	3075	800	701	615	539

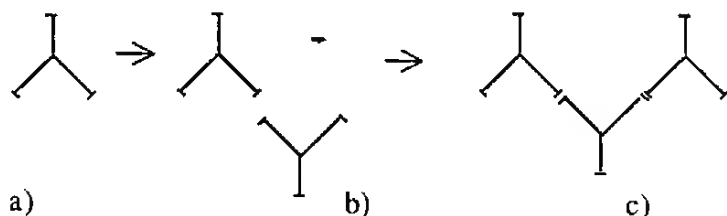
b. Tạo hình không phôi polyme nhiệt rắn

Sự đông đặc của polyme nhiệt rắn sau khi định hình xảy ra nhờ các phản ứng hoá học, còn gọi là khâu mạch (đóng rắn). Phương pháp gia công hay được sử dụng nhất là ép trong khuôn, tuy nhiên một số phương pháp khác như ép đùn, đúc, v.v... cũng được sử dụng.

Sau khi vật liệu polyme phân tử lượng thấp được đưa vào khuôn (đã được làm nóng trước), vật liệu bắt đầu quá trình đóng rắn. Điều quan trọng nhất là vật liệu phải chảy đầy khuôn trước khi phản ứng đóng rắn (khâu mạch) phát triển đến mức sự chảy bị ngừng lại. Do độ dẫn nhiệt kém, nhiệt độ trong khối vật liệu tại các điểm khác nhau sẽ không giống nhau, do đó cả độ nhớt lẫn tốc độ đóng rắn vật liệu cũng sẽ thay đổi tại các điểm khác nhau. Ngoài ra, các yếu tố khác như nhiệt sinh ra do ma sát khi chảy, mức độ sấy nóng sơ bộ của vật liệu v.v... cũng có ảnh hưởng đến độ nhớt và tốc độ đóng rắn. Đánh giá đầy đủ ảnh hưởng của tất cả các yếu tố trên đến sự chảy của polyme là rất phức tạp. Vì vậy, thông thường chỉ dựa trên một số đánh giá định tính như sau:

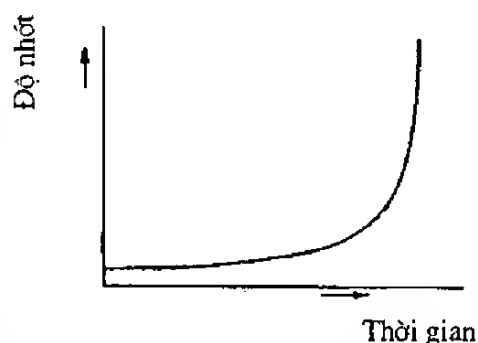
Thứ nhất, tại nhiệt độ cố định độ nhớt của vật liệu polyme phân tử thấp thay đổi rất ít theo thời gian cho đến điểm đóng rắn. Khi đạt tới điểm này độ nhớt sẽ tăng đột ngột tới mức

có thể làm ngừng sự chảy. Nguyên nhân hiện tượng này có thể giải thích như sau. Mỗi phân tử polyme, để tham gia phản ứng đóng rắn, thường có ba nhóm chức. Trong điều kiện thích hợp, hai phân tử kết hợp với nhau tạo ra dime với bốn nhóm chức. Tiếp theo chúng lại kết hợp thành tetrame với sáu nhóm chức, v.v... (hình 8.6).



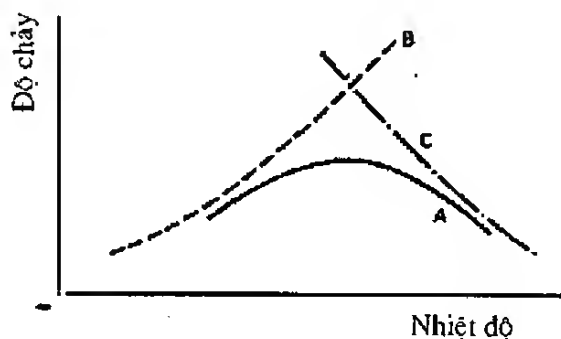
Hình 8.6. Sơ đồ phát triển của: a- monome, b- dime; c- trime.

Một cách tổng quát, khi tạo thành n-me nó sẽ có $n + 2$ nhóm chức trong phân tử. Nếu ta có 100-me số nhóm chức của nó sẽ là 102, và như vậy khả năng phản ứng của nó sẽ cao gấp 34 lần so với monome (ba nhóm chức). Nói cách khác, khi phân tử phát triển đến mức độ nào đó thì sẽ xuất hiện phân tử mới có kích thước nhảy vọt, trong khi khối lượng phân tử trung bình số vẫn thấp (vì khối lượng phân tử trung bình số do các phân tử nhỏ quyết định). Kết quả là độ nhớt tăng vọt như hình 8.7.



Hình 8.7. Sơ đồ phát triển độ nhớt theo thời gian tiêu biểu cho phản ứng trùng ngưng ở điều kiện đẳng nhiệt.

Điều thứ hai cần tính đến là ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự chảy. Nhiệt độ tăng sẽ làm tăng tốc độ chảy của vật liệu, nhưng đồng thời cũng làm tăng tốc độ phản ứng khâu mạch. Thông thường, ở nhiệt độ thấp ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ chảy chiếm ưu thế nên sự chảy tổng hợp tăng lên khi nhiệt độ tăng (hình 8.8, đường A). Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nhiệt độ sẽ thúc đẩy phản ứng khâu mạch, làm tăng độ nhớt và sự chảy tổng hợp sẽ đi xuống



Hình 8.8. Sơ đồ sự thay đổi độ chảy theo nhiệt độ
A- Tốc độ chảy tổng hợp; B- Sự tăng tốc độ chảy do nhiệt độ; C- Sự giảm tốc độ chảy do phản ứng khâu mạch.

cho đến khi ngừng hẳn.

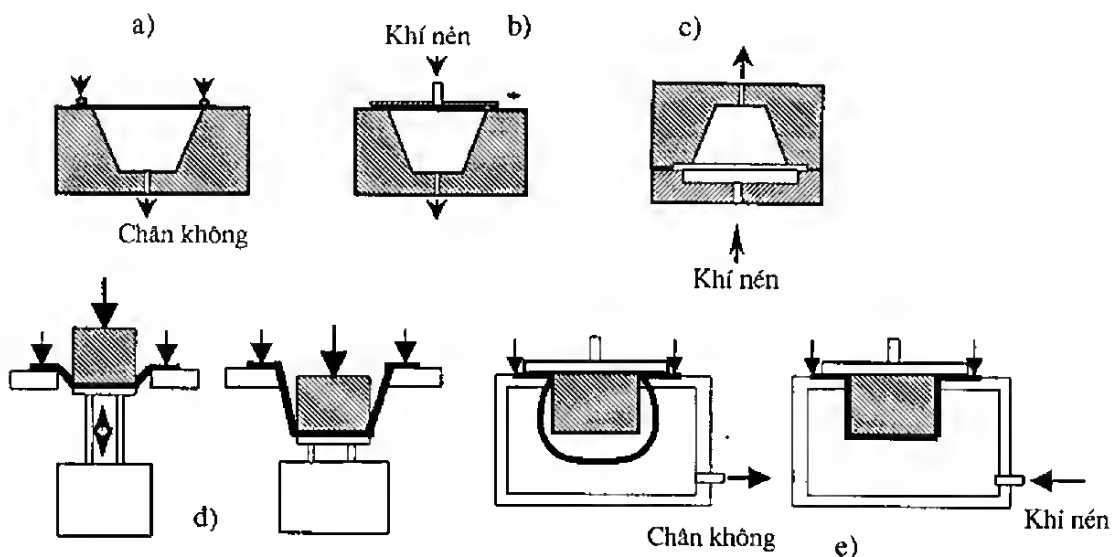
Kết quả của hai quá trình ngược chiều nhau như trên là sự chảy tổng hợp của vật liệu polyme đi qua điểm cực đại tại một giá trị nhiệt độ nào đó.

Trong các phương pháp gia công polyme nhiệt rắn, sự đóng rắn không bao giờ xảy ra hoàn toàn, nghĩa là không phải tất cả các vị trí hoạt động trong phân tử đều tham gia phản ứng khâu mạch. Vì vậy tính chất vật lý của sản phẩm cũng sẽ thay đổi tùy thuộc vào mức độ khâu mạch của vật liệu. Một số tính chất sẽ tăng lên, một số tính chất giảm hoặc đi qua điểm cực đại khi mức độ khâu mạch (cũng đồng nghĩa với thời gian đóng rắn) tăng lên. Vì vậy việc lựa chọn mức độ đóng rắn tối ưu cần căn cứ vào việc tính chất nào của sản phẩm là quan trọng nhất trong khi sử dụng.

c. Gia công ở trạng thái mềm cao (caosu)

Khá nhiều polyme không thể gia công được ở trạng thái chảy nhót do khối lượng phân tử quá cao. Nguyên nhân của điều này là polyme có thể bị phân huỷ nhiệt trước khi chảy nhót. Trong trường hợp như vậy, người ta phải gia công ở trạng thái mềm cao.

Để gia công có hiệu quả, vật liệu cần được định hình ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g và thấp hơn nhiệt độ mà polyme nóng chảy hoặc phân huỷ. Khoảng nhiệt độ này gọi là khoảng nhiệt độ mềm cao. Nếu khoảng này hẹp quá thì cần kiểm tra chặt chẽ các công đoạn của quá trình và việc đốt nóng vật liệu thường được thực hiện ngay trong khuôn. Điều này thường gặp trong các phương pháp tạo hình chân không điển hình. Nếu khoảng nhiệt độ mềm cao đủ rộng, ví dụ trường hợp tấm polymetylmatacrylat, người ta có thể đốt nóng sơ bộ tấm nguyên liệu rồi mới đưa sang máy ép tạo hình.



Hình 8.9. Một số phương pháp tạo hình polyme trong trạng thái mềm cao:
a- chân không; b, c- áp lực khí; d- áp lực cơ học; e- phương pháp kết hợp.

Bên cạnh khoảng nhiệt độ gia công, cần quan tâm đến sự khác biệt về modun (hay khả năng chống lại biến dạng) của các polyme trong trạng thái mềm cao. Nếu polyme được gia công bằng phương pháp tạo hình chân không thì nó phải có modun trong khoảng nhiệt độ mềm cao đủ nhỏ để có thể biến dạng dưới áp suất khí quyển. Điển hình cho loại này là polystyren chịu va đập, ABS, copolyme vinylclorua-vinylaxetat. Nhưng với những polyme có modun lớn hơn (cứng hơn) như PMMA, PVC không dẻo hoá, đặc biệt là khi chúng có độ dày lớn hoặc hình dạng phức tạp, thì không thể tạo hình chân không mà phải dùng kỹ thuật ép áp lực (áp lực khí hoặc ép cơ học). Trong hình 8.9 là một số phương pháp tạo hình cho polyme ở trạng thái mềm cao.

Cũng như các quá trình gia công polyme nhiệt dẻo ở thể nóng chảy, việc định hình polyme ở trạng thái mềm cao cũng được thực hiện bằng cách làm lạnh trong khuôn. Tuy nhiên cần lưu ý rằng việc làm lạnh được thực hiện trong khi polyme đang chịu áp suất trong khuôn, vì vậy sự định hướng còn lại bên trong do làm lạnh sẽ rất lớn. Sự định hướng này sẽ tồn tại trong suốt thời gian sử dụng của sản phẩm và đó sẽ là nguyên nhân khôi phục lại hình dạng tấm nguyên liệu đầu nếu sản phẩm bị đốt nóng.

8.2.3. Cắt

Việc cắt gọt vật liệu polyme thường được sử dụng trong giai đoạn hoàn thiện sản phẩm, ví dụ loại bỏ các vị trí thừa vật liệu, tạo các lỗ hoặc các profil khác, gia công bề mặt v.v... Việc cắt cũng rất cần khi một số chi tiết đòi hỏi sai số nhỏ.

Các phương pháp cắt (cắt, tiện, khoan v.v...) khởi đầu được áp dụng để gia công kim loại, vì vậy khi áp dụng cho vật liệu polyme cần tính đến một số khác biệt giữa kim loại và polyme.

Trước hết cần tính đến sự khác biệt về tính chất nhiệt. Chất dẻo có hệ số giãn nở nhiệt lớn hơn kim loại nhiều (có thể tới 10 lần). Điều này có thể làm sai số của sản phẩm chất dẻo bị thay đổi khi nóng lên (khi cắt) và nguội đi (sau khi cắt) nhiều hơn so với sản phẩm kim loại. Bên cạnh đó, độ dẫn nhiệt của chất dẻo cũng kém hơn nhiều, dẫn đến sự toả nhiệt trong khi gia công bị kém đi và làm sản phẩm chảy mềm hoặc biến dạng. Do đó quá trình gia công cắt cần phải tiến hành ngắt quãng để giảm bớt lượng nhiệt sinh ra. Đối với kim loại khi lượng nhiệt toả ra lớn quá người ta thường sử dụng chất lỏng làm mát. Tuy nhiên với vật liệu polyme cần thận trọng khi sử dụng các chất làm mát này vì một số chất lỏng làm mát có thể tương tác với chất dẻo, thúc đẩy sự ăn mòn hoặc phát triển các vết nứt, nhất là các vết nứt bề mặt sinh ra trong quá trình cắt gọt.

Ngoài ra, sau khi gia công việc tẩy sạch các chất lỏng làm mát khỏi chi tiết chất dẻo nhiều khi cũng rất khó khăn.

Một trong những phương pháp đơn giản nhất để giảm lượng nhiệt toả ra khi gia công là kéo dài thời gian cắt và giảm lượng vật liệu đưa vào cho một lần cắt (giảm tốc độ cấp liệu). Tốc độ cấp liệu của kim loại mềm (ví dụ đồng) hoặc gỗ thường cũng dùng được cho

polyme. Ví dụ tốc độ cấp liệu $0,15 \div 0,2$ inch/lần ($4 \div 5$ mm/lần) có thể áp dụng cho chất dẻo acrylic, còn HDPE do có nhiệt độ chảy mềm thấp hơn nên chỉ nên áp dụng tốc độ $0,04 \div 0,15$ inch/lần ($0,1 \div 0,4$ mm/lần). Ngoài ra, sự gia công ngắt quãng (cắt - nghỉ) cũng làm tăng việc phân tán nhiệt tỏa ra

Tốc độ quay của dụng cụ cắt cũng có ảnh hưởng trực tiếp đến sự tích nhiệt của sản phẩm chất dẻo trong khi cắt: tốc độ cắt (quay) của dụng cụ càng cao thì sự tích nhiệt của sản phẩm lại giảm đi, với điều kiện là tốc độ cấp liệu phải nhỏ. Đó là vì một phần nhiệt được dao cắt tải ra khỏi khu vực cắt, do đó khi tốc độ tăng lên thì lượng nhiệt được tải đi theo lưỡi cắt cũng tăng lên. Ví dụ, khi cắt nhựa acrylic hoặc HDPE bằng lưỡi cưa vòng, tốc độ cắt thông thường là 3000 vg/ph. Nếu vật liệu bị sém thì có thể nâng tốc độ lên 4000 vg/ph.

Sự tích nhiệt cũng được giảm bớt nếu lưỡi cắt ăn vào vật liệu dưới một góc nghiêng chứ không đập vuông góc vào bề mặt. Đối với chất dẻo, góc cắt vào thông thường khoảng 5° . Góc này không những tạo tác động cắt mong muốn mà còn cho phép các bột nhựa bị đẩy ra dễ dàng hơn khi cắt. Nếu các bột nhựa này còn lại trong vết cắt, chúng sẽ bị chảy ra và tạo nên sự tích nhiệt lớn hơn.

Một điểm khác biệt nữa giữa chất dẻo và kim loại là chất dẻo có độ bền kém hơn. Vì vậy vật liệu chất dẻo cần được kẹp giữ cẩn thận để tránh nứt vỡ khi dụng cụ cắt ra khỏi sản phẩm ở giai đoạn cuối của việc cưa hoặc khoan. Trong khi đó, trong nhiều trường hợp chất dẻo lại giòn hơn kim loại. Vì vậy dụng cụ cắt cần phải sắc và tốc độ cấp liệu phải nhỏ. Đôi khi chất dẻo cần được tôi lại khi cắt.

Cần đặc biệt lưu ý khi cắt vật liệu polyme compozit. Do đây là sự kết hợp giữa vật liệu nền có tính giòn và cốt tăng cường rất dai (ví dụ epoxy cốt sợi aramit hoặc sợi các bon), các lưỡi cắt bằng thép dụng cụ thường bị mài mòn rất nhanh. Vì vậy trong trường hợp này phải dùng lưỡi cắt đặc biệt với bề mặt được làm cứng hoặc bằng kim cương.

Một số phương pháp cắt không truyền thống

Các phương pháp cắt không truyền thống là những phương pháp không dùng các máy cắt cơ học thông thường (khoan, cưa, cắt, v.v...). Các phương pháp này bao gồm:

* *Cắt bằng tia nước áp lực cao:* Trong phương pháp này, tia nước áp suất cao (tới 350 MPa hoặc cao hơn) qua một lỗ đường kính rất nhỏ (khoảng 0,13 mm) được hướng vào bề mặt cần cắt. Đa số vật liệu, kể cả compozit có thể cắt được bằng phương pháp này. Lượng vật liệu bị mất (trong đường cắt) và ứng suất trong mẫu khi cắt cũng chỉ tương tự khi cắt bằng phương pháp cơ học thông thường.

* *Cắt bằng laze:* Khi chiếu chùm tia laze năng lượng cao vào vật liệu, nó sẽ gây cháy vật liệu tại điểm bị chiếu và tạo thành vết cắt hoặc lỗ khoan. Ưu điểm của phương pháp này là tia laze có thể làm vật liệu bốc hơi tại chỗ do đó hầu như không để lại phoi trên bề mặt được cắt. Kích thước và độ sâu của lỗ có thể điều chỉnh chính xác bằng cách thay đổi tiêu cự của luồng ánh sáng laze. Một ưu điểm nữa là dao cắt dùng tia laze thì không bị cùn.

Bảng 8.9. So sánh các phương pháp cắt

Phương pháp cắt	Ưu điểm	Nhược điểm
Cơ học	<ul style="list-style-type: none"> - Dễ hiểu và sử dụng - Dụng cụ, thiết bị sẵn có - Vốn đầu tư thấp 	<ul style="list-style-type: none"> - Gây ứng suất trong vật liệu - Có thể cần dụng cụ rất cứng - Mài mòn dụng cụ nhanh
Tia nước áp lực cao	<ul style="list-style-type: none"> - Mài mòn dụng cụ rất ít - Có thể cắt nhiều loại vật liệu - Ứng suất trong vừa phải 	<ul style="list-style-type: none"> - Chi phí vận hành cao - Chi phí thiết bị cao
Laze	<ul style="list-style-type: none"> - Vết cắt sạch - Không có mài mòn công cụ - Cắt được nhiều loại vật liệu - Có thể điều khiển chính xác 	<ul style="list-style-type: none"> - Không cắt được vật liệu dày - Vết cắt không sắc nét - Thiết bị đắt tiền - Có thể tạo hơi độc hại
Dây điện trở	<ul style="list-style-type: none"> - Cắt được nhiều loại vật liệu - Thiết bị rất rẻ 	<ul style="list-style-type: none"> - Có vùng phân huỷ nhiệt trên đường cắt - Có thể tạo hơi độc hại - Vật liệu có thể dính lại (chảy) sau khi cắt

Nhược điểm của phương pháp này là khi cắt vật liệu polyme, sự đốt nóng vật liệu sẽ tạo ra nhiều khói độc hại, vì vậy cần phải có thông gió thích hợp. Ngoài ra, tại rìa các vết khoan cắt, bề mặt sẽ không được phẳng nhẵn do bị đốt nóng và bay hơi.

* *Cắt bằng dây điện trở*: Phương pháp này thường áp dụng cho các chất dẻo và vật liệu xốp có điểm nóng chảy thấp. Dây điện trở được đốt nóng bằng dòng điện có thể làm nóng chảy vật liệu tại điểm cắt và cắt vật liệu ra làm nhiều phần. Tuy nhiên sẽ có sự phân huỷ vật liệu và bốc khói khi cắt, do đó cũng cần có sự thông gió thích hợp.

Trong bảng 8.9 là đặc trưng so sánh các phương pháp cắt khác nhau với vật liệu polyme.

8.2.4. Ghép

Việc ghép các sản phẩm từ vật liệu polyme có thể thực hiện theo ba cách: ghép cơ học, ghép bằng keo dán và ghép không keo.

a. Ghép cơ học

Các phương pháp ghép cơ học truyền thống (đối với các vật liệu không phải polyme) có thể được sử dụng rộng rãi cho vật liệu polyme, ví dụ như rivê, bulong. Ngoài ra còn có những phương pháp ghép không truyền thống chỉ áp dụng cho vật liệu polyme. Các phương pháp không truyền thống này dựa trên tính dẻo - đàn hồi của vật liệu polyme và cho phép chúng gắn vào nhau mà không cần các liên kết bổ sung.

Khi sử dụng rivê để gắn hai tấm chất dẻo, cần lưu ý rằng để tán mũ rivê chỉ có thể dùng phương pháp cơ học chứ không dùng cách tán nóng như khi gắn kim loại. Người ta

thường sử dụng rivê chất dẻo để gắn polyme vì những lý do sau:

- Độ bền rivê tương đương độ bền vật liệu polyme được gắn. Điều này cho phép loại trừ hiện tượng rivê bật khỏi nền hoặc làm hư hại tấm chất dẻo được gắn khi sử dụng rivê kim loại.

- Có thể dùng nhiệt để tán rivê khi nhiệt độ chảy mềm của rivê thấp hơn so với chất dẻo được gắn, hoặc thời gian gia nhiệt rivê đủ ngắn để chất dẻo được gắn không kịp chảy mềm.

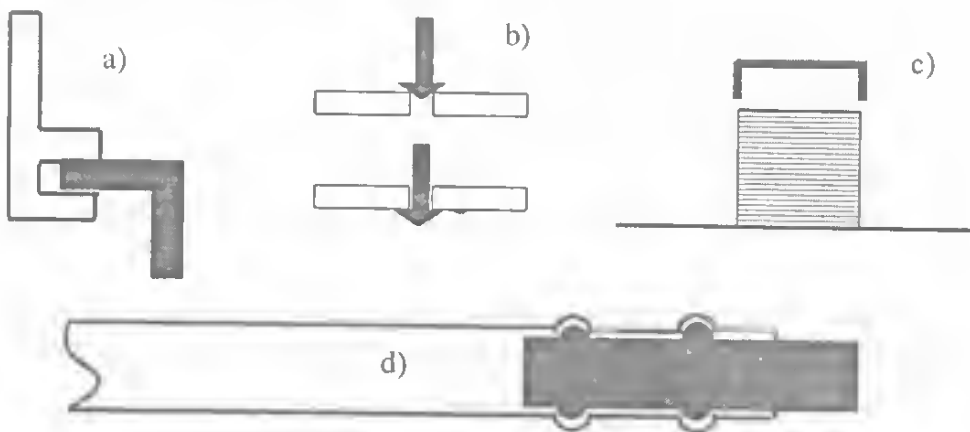
Tuy nhiên, rivê chất dẻo cũng có nhược điểm là có thể giãn dài dần trong quá trình sử dụng và bị phá huỷ sớm hơn vật liệu được gắn.

Tương tự rivê, các loại vít thông thường cũng có thể được dùng để ghép vật liệu polyme. Có thể dùng vít kim loại và vít chất dẻo. Khi dùng vít, cần lưu ý rằng rãnh vít trong vật liệu nền sẽ yếu hơn rãnh trên thân vít, do đó vít có thể bật khỏi nền khi liên kết chịu tải. Để tránh hiện tượng này có thể dùng vít có rãnh chữ nhật và kích thước to hơn. Tuy nhiên, độ chính xác cũng như độ chặt của liên kết sẽ bị giảm đi. Khi cần thiết có độ chặt trong thời gian dài, người ta thường đặt rãnh xoắn bằng kim loại vào nền chất dẻo. Nhờ các rãnh xoắn này liên kết giữa vít kim loại và nền polyme sẽ chặt chẽ tương tự như một hệ hoàn toàn kim loại.

Các chi tiết ghép (rivê, vít, bulong v.v...) bằng chất dẻo có một số ưu điểm so với chi tiết kim loại tương tự. Chúng thường nhẹ hơn, không rỉ, đàn hồi, cách nhiệt, cách điện tốt và thường có giá rẻ. Hệ số giãn nở nhiệt của chúng tương tự các vật liệu được ghép, do đó có thể hạn chế được ứng suất xảy ra do nhiệt tại điểm ghép. Nhược điểm của chúng là có độ bền, đặc biệt là bền cắt, bền xoắn và chịu nhiệt kém hơn kim loại.

Bên cạnh các phương pháp ghép cơ học truyền thống có sử dụng các chi tiết ghép (đinh vít, rivê), các sản phẩm polyme có thể được ghép với nhau không cần chi tiết ghép hỗ trợ.

Điều này thực hiện được nhờ bản chất đàn hồi của vật liệu polyme. Trong hình 8.10 là một số dạng ghép nêu trên.



Hình 8.10. Một số dạng ghép polyme không cần chi tiết ghép hỗ trợ:

- a- ghép kiểu chót trong hoặc ngoài;
- b- chốt longden;
- c- ghép kiểu nút chai (ấn khi đóng, xoay khi mở);
- d- lồng ống.

b. Ghép bằng keo dán

Khi 2 vật liệu được dán với nhau bằng keo, chúng được gọi là nền. Trong phần này sẽ xét các liên kết mà cả nền và keo đều là vật liệu polyme.

Không phải tất cả các loại chất dẻo đều có thể dán dễ dàng bằng keo. Sự khác biệt về khả năng dán được của các loại vật liệu polyme là dựa trên các đặc trưng bề mặt của chúng. Khả năng một chất nền có thể dán được bởi một polyme lỏng phụ thuộc vào việc chất lỏng đó có thấm ướt được bề mặt nền không, mà điều này được quyết định bởi tương quan năng lượng bề mặt giữa chúng. Nếu như năng lượng bề mặt của keo (chất lỏng) nhỏ hơn năng lượng bề mặt của nền, keo sẽ thấm ướt được nền. Ngược lại, khi năng lượng bề mặt của keo cao hơn, nó sẽ không thấm ướt nền và liên kết dán sẽ không thể hình thành. Vì vậy, trong nhiều trường hợp, khi năng lượng bề mặt của nền nhỏ hơn, người ta phải xử lý bề mặt nền để nâng cao năng lượng bề mặt của nó. Dưới đây là một số phương pháp xử lý bề mặt.

* *Làm sạch bề mặt*: Khi bề mặt nền bị phủ một lớp tạp chất có năng lượng bề mặt thấp, chỉ cần tẩy sạch lớp tạp chất đó đi. Phương pháp phổ biến nhất là dùng dung môi thích hợp để rửa lớp tạp chất đó.

* *Xử lý hoá học*: Nếu bề mặt sạch có năng lượng thấp, người ta có thể xử lý hoá học bằng cách cho hoá chất tác dụng lên bề mặt. Kết quả là bản chất hoá học của bề mặt thay đổi, nhờ đó năng lượng bề mặt có thể tăng lên. Chất hoá học dùng để xử lý bề mặt thường phải được tẩy sạch khỏi nền trước khi nền được phủ keo. Nếu bề mặt đã xử lý để bị thay đổi dẫn đến giảm hoạt tính bề mặt, người ta dùng một lớp sơn mỏng (gọi là praimơ) phủ lên để bảo vệ các đặc tính bề mặt.

* *Xử lý bằng ngọn lửa*: Nhiều loại chất dẻo, đặc biệt là polyolefin, có thể dùng ngọn lửa hở để xử lý bề mặt trong thời gian ngắn. Điều này gây ra sự oxy hoá bề mặt, nhờ đó làm năng lượng bề mặt tăng lên. Phương pháp này thường dùng cho polyolefin (PE, PP) để tăng khả năng kết dính, ví dụ khi in lên màng PE.

* *Xử lý corona*: Sự oxy hoá bề mặt polyme cũng có thể xảy ra khi cho đi qua tia lửa điện cao áp (gọi là corona). Xử lý corona thường mạnh hơn so với xử lý bằng ngọn lửa, nó gây ra không những oxy hoá mà cả bào mòn bề mặt. Phương pháp này thường sử dụng cho các polyolefin.

* *Xử lý plasma*: Plasma có thể sử dụng vừa để làm sạch bề mặt, vừa tương tác hoá học với bề mặt. Nó còn có thể gây ra phản ứng trùng hợp trong pha khí, sau đó ngưng tụ polyme nhận được lên bề mặt. Đây là phương pháp có khả năng ứng dụng rất rộng trong xử lý bề mặt chất dẻo, nhưng lại bị hạn chế do giá thành thiết bị khá cao.

* *Dùng chất tăng dính (coupling agent)*: Một số bề mặt có thể được phủ một lớp hoá chất (gọi là chất tăng dính) để có thể liên kết tốt với một loại keo đã chọn. Thông thường

trong phân tử chất tăng dính phải có hai loại nhóm chức: một loại kết hợp tốt với phân tử nền, loại kia tương tác tốt với keo. Nhờ vậy chất tăng dính có thể liên kết tốt với cả hai loại chất và tạo nên mối dán bền vững. Chất tăng dính thường được sử dụng với các loại nền ceramic (ví dụ sợi thủy tinh), ít sử dụng với nền polyme hơn. Tuy nhiên, đây vẫn là phương pháp rất tiềm năng để tăng cường độ bám dính.

Bên cạnh các phương pháp xử lý bề mặt nêu trên, việc gia công cơ học bề mặt (mài, đánh nhám) là rất cần thiết. Biện pháp này không làm thay đổi bất kỳ chỉ tiêu nhiệt động nào của bề mặt, nhưng làm tăng diện tích tiếp xúc giữa keo và nền, nhờ đó sự bám dính được cải thiện.

Keo dán

Có rất nhiều loại keo nhằm đáp ứng các yêu cầu đa dạng của liên kết dán. Việc lựa chọn keo dựa trên khả năng bám dính của nó lên một nền cụ thể nào đó, cũng như một số tính chất khác của keo như độ bền, giá cả, sự dễ dàng sử dụng và ảnh hưởng đến môi trường. Có thể phân chia một cách đơn giản keo thành năm loại: keo kết cấu, keo nóng chảy, keo nhạy với áp suất, keo tan trong nước và keo đóng rắn bằng bức xạ. Đặc điểm chung của chúng là đều hình thành từ polyme (bảng 8.10).

Bảng 8.10. Các loại keo và các phương thông dụng trong từng loại

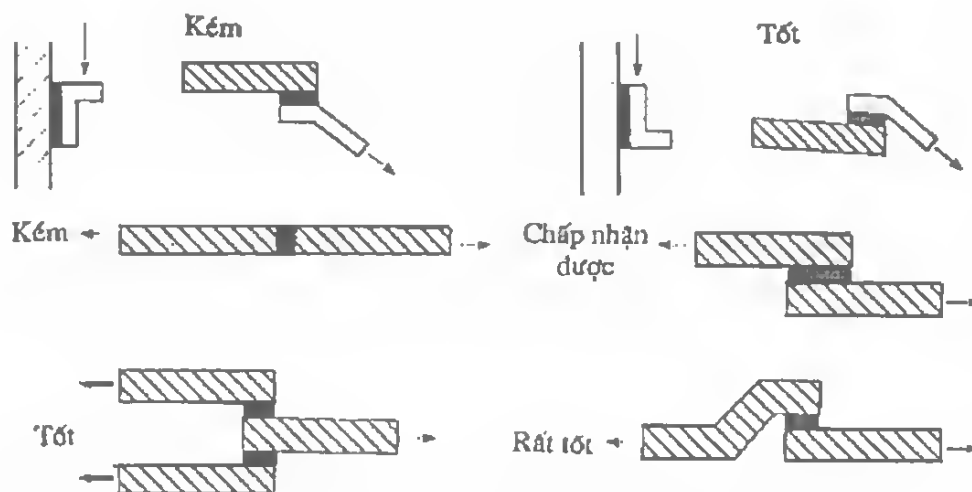
	Loại keo				
	Kết cấu	Nóng chảy	Tan trong H ₂ O	Nhạy áp suất	Đóng rắn bức xạ
Các polyme tiêu biểu	Epoxy	EVA	Tinh bột	Chất gắn	Acrylic
	PUR	PVA	NR	Kết gốc	Epoxy
	Acrylic	PE	Casein	Caosu	
	Cyanoacrylat	PA	PVAL		
	Silicon	PP (vô định hình)	PVA		
	Phenolic	SBR	Nhựa amino		

Hình thức liên kết

Liên kết dán cần được thiết kế sao cho đảm bảo hai điều kiện:

- Ứng suất được phân bố trên bề mặt liên kết càng rộng càng tốt.
- Giảm tới mức thấp nhất lực tác dụng theo kiểu đòn bẩy lên mối dán.

Liên kết không đáp ứng được một trong hai, hoặc cả hai điều trên, sẽ là liên kết không tốt (hình 8.11).



Hình 8.11. Một số kiểu liên kết dán tốt và không tốt.

d. Liên kết ghép không dùng keo dán

Ghép không dùng keo dán dựa trên khả năng nóng chảy của chất dẻo và liên kết với nhau ở trạng thái này. Sự khác nhau của các phương pháp cụ thể chỉ là cách thức đốt nóng vật liệu polyme đến trạng thái chảy mềm.

1. Ghép nóng chảy

Trong phương pháp nóng chảy, các phần vật liệu được ghép sẽ được đốt nóng đến chảy mềm và ép lại với nhau. Do đó cần rất chú ý sao cho chỉ có phần được ghép là bị đốt nóng và ép, nếu không sẽ xảy ra biến dạng cả phần không được ghép. Để đạt hiệu quả tốt, phương pháp này chỉ nên áp dụng với vật liệu có khoảng nhiệt độ nóng chảy rộng và độ bền ở thể nóng chảy cao. Nếu khoảng nhiệt độ nóng chảy hẹp, vật liệu có thể nhanh chóng bị chảy và trào ra khỏi khu vực được ghép. Một trong những vật liệu đáp ứng yêu cầu này là HDPE. Nó được sử dụng rộng rãi trong các ống dẫn khí nhờ khả năng dễ dàng ghép nóng chảy ngay tại hiện trường.

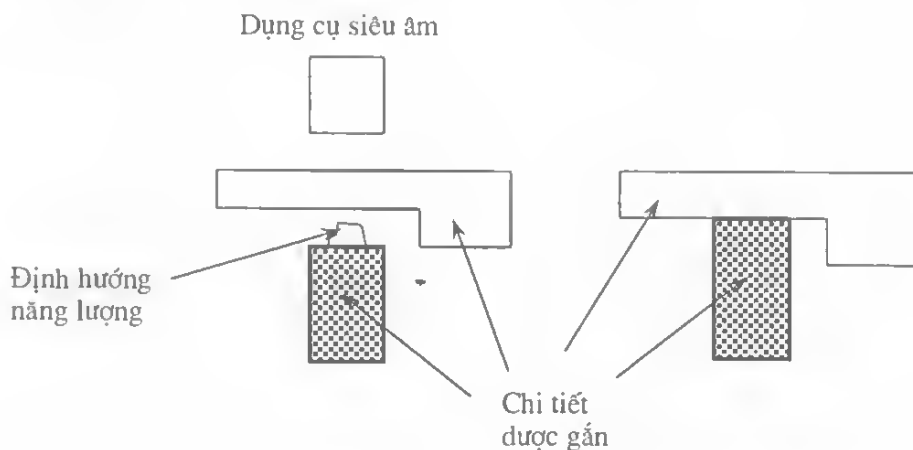
2. Hàn bằng siêu âm

Đây là một trong những phương pháp quan trọng nhất để hàn vật liệu polyme. Năng lượng của sóng âm có thể gây ra sự dao động của các phân tử vật liệu với tần số tương ứng với sóng âm.

Để hàn chất dẻo, nguồn siêu âm được áp sát vào hai vật liệu chồng lên nhau tạo phần được ghép. Dao động của sóng siêu âm sẽ gây ra dao động tương ứng trong chất dẻo làm chúng mềm ra, và có thể chảy một phần. Khi có lực ép (không cần lực ép quá lớn), hai vật

liệu được ghép sẽ dính vào nhau.

Hiệu quả của hàn siêu âm sẽ cao nếu năng lượng dao động được tập trung vào một khu vực nhỏ. Bằng cách tập trung năng lượng vào khu vực nhỏ, vật liệu ở đây sẽ nhanh chóng bị chảy và tràn ra xung quanh, nhờ đó liên kết sẽ được tạo thành với ít năng lượng hơn. Ví dụ về sự tập trung năng lượng này là một miếng lõi trên bề mặt vật liệu ghép, gọi là phần định hướng năng lượng (hình 8.12).



Hình 8.12. Sử dụng phần định hướng năng lượng.

3. Hàn bằng sóng radio (RF)

Hàn bằng sóng radio về nguyên tắc tương tự hàn bằng siêu âm. Điểm khác chỉ là tần số và năng lượng sóng radio cao hơn so với sóng siêu âm, đồng thời sóng radio gây ra 2 dao động trái chiều nhau đối với phân tử polyme. Nhờ đó vật liệu bị đốt nóng và chảy mềm. Các chất dẻo nhạy cảm với sóng radio được gọi là có yếu tố tiêu tán hoặc có suất mất mát cao. Các chất dẻo có yếu tố tiêu tán cao bao gồm ABS, PVC, các dẫn xuất xenlulo. Những polyme không phân cực như PE, PP, PS thường có suất mất mát khá thấp.

4. Hàn bằng cảm ứng

Hàn bằng cảm ứng, còn gọi là hàn bằng đốt nóng điện từ, dựa trên khả năng dao động và sinh nhiệt của một số kim loại khi được đặt trong một từ trường. Người ta đưa bột kim loại với tính chất trên vào chất dẻo ở vùng cần ghép, sau đó đưa phần cần ghép đó vào trong từ trường. Các hạt kim loại sẽ dao động và nóng lên, làm mềm hoặc chảy nhẹ phần chất dẻo xung quanh, nhờ đó sẽ ghép được hai phần lại với nhau. Đơn giản hơn có thể bọc chất dẻo cần ghép xung quanh một tấm hoặc thanh kim loại rồi đưa cả hệ thống vào trong từ trường. Nhiệt sinh ra có thể đủ để ghép các phần chất dẻo với nhau.

Trong bảng 8.11 là một số đặc tính của các phương pháp ghép vật liệu polyme.

Bảng 8.11. So sánhba phương pháp ghép vật liệu polyme

TT	Đặc tính	Ghép cơ học	Liên kết dán	Ghép không keo
1	Giá thành	Cao	Thấp	Thấp
2	Thời gian cần thiết	Nhiều công đoạn ngắn	Ít công đoạn nhưng lâu	Ít công đoạn, nhanh
3	Xử lý bề mặt	Tối thiểu	Nhiều, cẩn thận	Trung bình
4	Các chi tiết mỏng cần ghép	Cẩn tránh	Có thể được	Có thể được
5	Trọng lượng chỗ ghép	Nặng	Nhẹ	Rất nhẹ
6	Bề mặt ngoài	Lỗi, nhô ra	Nhẵn	Có thể nhẵn
7	Giới hạn nhiệt độ sử dụng	Nhiệt độ sử dụng của polyme	Có thể do nhiệt độ sử dụng keo	Nhiệt độ sử dụng của polyme
8	Các hư hại kèm theo	Chất dẻo bị thủng	Không	Không
9	Khả năng kiểm tra	Dễ dàng	Khó	Rất khó
10	Tương tác giữa các vật liệu	Có thể ăn mòn	Nhạy với dung môi	Không
11	Khả năng thẩm	Rất lớn	Kín	Kín
12	Tập trung ứng suất	Rất lớn	Rất ít	Rất ít
13	Chịu tải lâu dài	Mỏi	Rão	Tốt
14	Chịu bóc	Tốt	Rất nhạy cảm	Trung bình
15	Chịu kéo	Rất nhạy cảm	Tốt	Tốt
16	An toàn lao động	Chú ý cửa, khoan, cắt	Chú ý dung môi	Chú ý nhiệt độ cao
17	Khả năng áp dụng	Hầu hết chất dẻo	Không dùng cho polyolêphin	Phụ thuộc phương pháp
18	Giá thiết bị	Thấp	Rất thấp	Có thể cao

10.2.4. Phủ bề mặt

Trong nhiều trường hợp, việc sơn phủ lên sản phẩm từ vật liệu polyme là cần thiết để bảo vệ vật liệu chống lại tác động của môi trường cũng như tăng tính thẩm mỹ của sản phẩm. Việc phủ bề mặt chỉ có hiệu quả khi có độ bám dính của vật liệu phủ lên bề mặt vật liệu được phủ (còn gọi là nền). Dưới đây là một số phương pháp phủ bề mặt áp dụng cho vật liệu polyme.

a. Sơn lỏng

Sơn là biện pháp phổ thông nhất để phủ bề mặt vật liệu các loại, trong đó có polyme. Trong phần này sẽ chỉ xét các loại sơn là chất lỏng (có hoặc không có dung môi).

Yêu cầu đầu tiên là vật liệu polyme cần được thấm ướt bởi sơn, nghĩa là vật liệu cần có năng lượng bề mặt đủ lớn. Một số polyme có năng lượng bề mặt nhỏ (ví dụ polyetylen) cần được hoạt hoá bề mặt để tăng cường năng lượng bề mặt. Các phương pháp hoạt hoá bề mặt có thể là hoá học (sử dụng các chất oxy hoá mạnh) hoặc vật lý (xử lý bằng plasma, corona hoặc nhiệt). Ngoài ra, trong nhiều trường hợp, sản phẩm polyme có thể được sơn cùng với các chi tiết kim loại xung quanh nó, ví dụ nội thất ô tô. Vì vậy, chúng cần tiếp nhận sơn như kim loại, tức là phải có độ nhẵn bề mặt và tương hợp về màu với sơn tương tự kim loại. Khi đó các tương tác hoá học giữa dung môi pha sơn và nền polyme không được xảy ra.

Phương pháp sơn đơn giản nhất là dùng chổi sơn hoặc con lăn. Phương pháp này có năng suất thấp, nhưng ưu điểm của nó là có thể đạt hiệu quả thẩm mỹ nhất định, ví dụ tạo hình giả gỗ v.v... Với những chi tiết có hình dạng không tiêu chuẩn có thể dùng phương pháp nhúng. Sau khi nhúng sản phẩm thường được quay tròn để hạn chế sự xuất hiện các bong bóng và chảy hết sơn thừa.

Phương pháp sử dụng nhiều nhất là phun. Phương pháp này có thể tự động hoá và tạo nên chất lượng lớp phủ rất cao: phủ đều, độ dày đồng đều, ít bị chảy và bề mặt đẹp.

Cần chú ý sự có mặt của chất chống dính khuôn trên bề mặt sản phẩm polyme. Chất chống dính có tác dụng làm giảm độ bám dính sơn lên bề mặt nền, vì vậy cần được tẩy rửa cẩn thận trước khi sản phẩm được sơn.

b. Sơn bột và sơn tĩnh điện

Trong phương pháp này, sơn ở dạng bột được phủ lên bề mặt sản phẩm. Sản phẩm cần sơn được nhúng vào bể chứa sơn ở dạng huyền phù (hạt rắn phân tán trong chất lỏng) hoặc được phun huyền phù tương tự như phun sơn lỏng. Sau đó sản phẩm được đem nung ở nhiệt độ đủ cao để các hạt sơn có thể nóng chảy tạo ra lớp phủ liên tục, nhưng không quá nóng để có thể hư hại sản phẩm. Các vật liệu như kim loại, gốm, chất dẻo đều có thể phủ bề mặt bằng phương pháp này, miễn là bảo đảm bề mặt vật liệu liên kết tốt với sơn. Riêng đối với chất dẻo (polyme) cần đặc biệt chú ý sao cho ở nhiệt độ nung sơn polyme không bị phân huỷ hoặc chảy mềm và biến dạng.

Nếu khi phủ bột sơn lên bề mặt ta sử dụng lực tĩnh điện thì đó gọi là sơn tĩnh điện. Sản phẩm cần sơn được đặt trong buồng kín và nối với các điện cực sao cho bề mặt nó được nhiễm điện. Buồng kín sau đó được hút chân không và được tạo điện trường trong đó bằng cách đưa vào các điện cực có dấu ngược với điện tích của sản phẩm. Sau đó, khi phun các hạt sơn bột vào buồng, chúng sẽ nhiễm điện và được hướng vào bề mặt sản phẩm tạo nên lớp phủ. Nếu như bề mặt chất dẻo khó nhiễm điện, người ta có thể phủ một lớp kim loại rất

mỏng lên để tăng tính dẫn điện. Phương pháp sơn tĩnh điện đặc biệt hiệu quả khi cần tạo lớp phủ rất mỏng. Đối với các hệ thống sơn tĩnh điện vận hành tốt, lượng sơn thừa (hao hụt) là rất ít, chỉ khoảng dưới 5%.

c. Phủ kim loại

Trong phương pháp phủ chân không, kim loại hoặc hợp kim được cho bay hơi ở nhiệt độ cao trong buồng kín và chân không, sau đó được ngưng tụ lại trên bề mặt sản phẩm polyme ở nhiệt độ thường. Phương pháp này có thể áp dụng ở chế độ tuần hoàn (sản phẩm được phủ từng mẻ một) hoặc chế độ liên tục (ví dụ phủ màng dài).

Polyme được phủ kim loại nhiều nhất hiện nay là PET, nhưng các polyme khác như PE, PP, PVC, PS, PA, polyimide v.v... cũng thường được phủ kim loại. Kim loại được sử dụng nhất trong kỹ thuật này là nhôm, ngoài ra một số kim loại khác như Ag, Cu, Au, Cr, Ni, v.v... cũng được dùng. Lớp phủ điển hình thường có chiều dày khoảng $0,005 \div 0,01 \mu\text{m}$.

Độ dày và đồng đều của màng kim loại phụ thuộc vào nhiều yếu tố như:

- Tốc độ ngưng tụ của hơi kim loại, tốc độ này phụ thuộc nhiệt độ của điện cực bay hơi (kim loại bay hơi nhiều hay ít).
- Tốc độ chuyển động của màng polyme trong buồng ngưng tụ.
- Khoảng cách từ điện cực kim loại đến màng polyme
- Góc giữa điện cực kim loại và màng polyme
- Độ chân không trong buồng.
- v.v...

Để đánh giá độ dày màng kim loại, người ta xác định mật độ quang, tức là lượng ánh sáng đi qua màng. Cũng vì vậy, có thể dùng phương pháp quét quang học (optical scanning) để xác định độ đồng đều của màng.

Quá trình phủ kim loại cũng có thể được thực hiện trong dung dịch có chứa ion kim loại. Sản phẩm polyme được nhúng vào dung dịch như một điện cực, còn cực kia mang điện tích trái dấu. Khi đặt vào hai cực một dòng điện, các ion kim loại sẽ đi về phía cực có sản phẩm và tạo nên lớp phủ. Quá trình này gọi là mạ điện.

Màng polyme phủ kim loại có rất nhiều ứng dụng do nó có độ thấm thấu rất thấp, đồng thời lại có các tính chất nhiệt, điện của kim loại. Trong số các ứng dụng này có thể kể đến băng từ, phim ảnh, các bộ lọc quang, mạch điện nhiều lớp, các bộ đồ bảo vệ có tính phản xạ cao như quần áo cứu hỏa hoặc quần áo vũ trụ v.v...

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU VÔ CƠ PHI KIM LOẠI

9.1. GỐM

Các sản phẩm vật liệu gốm rất đa dạng. Tùy theo bản chất hoá học (gốm silicat, gốm oxyt, gốm không oxyt), tùy theo hình dạng, kích thước, tính năng sử dụng của sản phẩm (gốm sứ dân dụng mỹ nghệ, gốm sứ xây dựng, gốm kỹ thuật, sứ điện, sứ vệ sinh...), mỗi loại sản phẩm gốm cụ thể đòi hỏi một công nghệ sản xuất riêng với các điều kiện và thông số công nghệ xác định, có thể rất khác biệt nhau.

Nhưng đây chuyển công nghệ sản xuất gốm đều theo một phương pháp công nghệ chung, bao gồm các công đoạn chính sau đây:

- Gia công nguyên liệu, phối liệu.
- Tạo hình.
- Sấy.
- Nung.
- Gia công bổ sung (nếu cần).

So với công nghệ vật liệu kim loại và vật liệu hữu cơ, công nghệ vật liệu gốm có sự khác biệt về ranh giới và trình tự của các khâu trong hai nội dung chính của công nghệ là sản xuất vật liệu và gia công vật liệu. Trong khi ở công nghệ vật liệu kim loại và vật liệu hữu cơ polime, các khâu gia công (như tạo hình, gia công bề mặt,...) được thực hiện sau khi đã tạo ra vật liệu, thì ở công nghệ gốm, các khâu gia công lại được thực hiện ở các giai đoạn trước khi hình thành vật liệu (như gia công nguyên liệu, nhào trộn phối liệu, tạo hình sản phẩm mộc chưa phải là vật liệu gốm...). Sau công đoạn nung khi vật liệu gốm đã hình thành thì sản phẩm gốm cũng đã hoàn thiện, việc gia công bổ sung đối với phần lớn sản phẩm là không cần thiết, chỉ cần thiết ở một số trường hợp đặc biệt mà thôi.

Theo mức độ gia công kích thước hạt nguyên liệu đầu và từ đó dẫn đến đặc điểm cấu trúc pha của vật liệu gốm, người ta chia gốm thành hai loại: gốm thô và gốm tinh.

Phối liệu gốm thô chỉ yêu cầu gia công nguyên liệu đơn giản. Nguyên liệu qua nghiền tới cỡ hạt thô và trung bình sau đó được trộn đều.

Nguyên liệu quan trọng thứ 3 của phối liệu gốm silicat là tràng thạch. Tràng thạch - thành phần chủ yếu của granit - là các aluminosilicat kali, natri hoặc canxi. Tràng thạch kiềm thường gặp ở dạng dung dịch rắn (hỗn hợp kali - natri).

Tràng thạch đóng vai trò chất trợ dung cho quá trình nung gốm silicat.

Ở khoảng 1150°C tràng thạch kiềm nóng chảy tạo ra chất lỏng có độ nhớt cao, hoà tan một phần các cấu tử khác, tạo pha thủy tinh silicat, thúc đẩy quá trình kết khối của gốm.

Tràng thạch giàu kali cho khoảng nóng chảy rộng hơn và chất lỏng nóng chảy có độ nhớt cao hơn so với tràng thạch natri.

Nhìn chung gia công nguyên liệu và phối liệu gốm silicat bao gồm các khâu làm sạch và nghiền nguyên liệu tới kích thước hạt yêu cầu, sau đó định lượng các nguyên liệu theo đơn phối liệu và trộn đều hỗn hợp thành phối liệu, hoặc nghiền thô nguyên liệu, định lượng rồi nghiền chung kết hợp trộn thành phối liệu.

9.1.1.2. Tạo hình

Phối liệu gốm silicat có một đặc điểm nổi bật là có độ dẻo cao tạo thuận lợi cho tạo hình. Đây là cơ sở để gốm silicat có nhiều phương pháp tạo hình khác nhau.

Độ dẻo của phối liệu gốm silicat là do tương tác đất sét - nước tạo ra và mức độ dẻo phụ thuộc vào tỷ lệ nước trong phối liệu.

Với hàm lượng nước cao ($25 + 40\%$) phối liệu ở dạng huyền phù đặc, có thể rót vào khuôn tạo hình (trường hợp phối liệu hồ đúc rót); lượng nước trung bình ($15 + 25\%$) sẽ tạo ra phối liệu dạng khối có độ dẻo cao (phối liệu dẻo); lượng nước thấp ($5 + 15\%$) cho phối liệu dạng hạt dính dễ ép để tạo hình (phối liệu ép bán khô). Phương pháp tạo hình hồ đúc rót được sử dụng cho các sản phẩm có hình dạng phức tạp, không cân xứng (thí dụ: ấm trà, lọ hoa, chậu rửa, sứ vệ sinh...).

Hồ đúc rót được rót vào khuôn thạch cao, khuôn sẽ hút nước của hồ tương đối nhanh tạo ra một lớp vỏ cứng phối liệu với hình dạng của sản phẩm cần chế tạo. Sau khi sấy và dỡ sản phẩm, các khuôn thạch cao được sử dụng lại.

Những sản phẩm có hình dạng phức tạp đòi hỏi khuôn nhiều mảnh ghép hoặc có lõi trong khuôn.

Để giảm độ co khi sấy và rút ngắn thời gian tạo hình, đặc biệt đối với các sản phẩm có thành dày, cần khống chế lượng nước trong hồ càng ít càng tốt.

Bằng cách bổ sung một lượng nhỏ hợp chất chứa ion Na^+ ($< 1\%$), có thể chế tạo hồ đúc rót với hàm lượng nước giảm đến 25% mà vẫn đảm bảo độ linh động của hồ.

Những phụ gia này được gọi là phụ gia điện giải. Các chất điện giải phân ly ra ion kiềm có tác dụng tạo ra và điều chỉnh điện tích trên bề mặt các hạt đất sét, do đó ngăn cản chúng tiếp xúc gắn kết với nhau.

Phối liệu có hàm lượng nước $< 25\%$ không còn ở trạng thái lỏng linh động, mà ở dạng khối dẻo cần có lực tác dụng để tạo hình. Phối liệu với hàm lượng nước $\geq 20\%$ tương đối mềm, có thể tạo hình bằng tay trên bàn chuốt quay. Các sản phẩm có hình dạng đối xứng cao (thí dụ: bát đĩa) được sản xuất trên dây chuyền máy tự động năng suất cao.

Phối liệu với hàm lượng nước $\geq 15\%$ ít mềm hơn, phù hợp với phương pháp tạo hình bằng máy ép đùn hoặc ép đùn kết hợp ép dập. Các phôi dạng thỏi, ống, thanh được ép đùn, sau đó được cắt thành các đoạn ngắn kích thước phù hợp, rồi qua ép dập để tạo hình sản phẩm cuối (thí dụ tạo hình viên ngói). Đối với các sản phẩm yêu cầu chất lượng tương đối cao, phối liệu phải được nhào trộn kỹ, kết hợp hút chân không nhằm tách hết khí trước khi vào máy ép đùn.

Hàm lượng nước $< 15\%$ cho phối liệu dạng bột ẩm, (bán khô) được tạo hình bằng phương pháp ép với lực cao trong khuôn kim loại (thí dụ: gạch ốp lát ceramic).

9.1.1.3. Sấy

Sau khi tạo hình, các sản phẩm mộc đến còn chứa một lượng nước đáng kể nên cần phải qua sấy trước khi nung. Nếu không được sấy, trong quá trình nung nước sẽ bốc hơi mạnh dẫn tới nứt vỡ sản phẩm.

Ở giai đoạn sấy chủ yếu là nước nằm ở vị trí giữa các tinh thể đất sét được tách di, khi đó sản phẩm sẽ co thể tích do các hạt đất sét xích lại gần nhau, cho tới khi chúng tiếp xúc, tựa sát vào nhau. Quá trình mất nước tiếp theo, thể tích sản phẩm không co tiếp mà sẽ hình thành các lỗ xốp.

Xét về mặt kinh tế, quá trình sấy diễn ra càng nhanh càng tốt. Nhưng điều này sẽ dẫn tới nguy cơ gây biến dạng và tạo vết nứt do sản phẩm co nhanh và không đều. Vì vậy, tốc độ sấy phải được khống chế sao cho tốc độ bay hơi nước ở vùng bề mặt sản phẩm không lớn hơn tốc độ bay hơi nước từ lõi sản phẩm ra phía ngoài. Chế độ sấy tối ưu đạt được khi cả hai yếu tố nhiệt độ và độ ẩm môi trường sấy đồng thời được khống chế. Đầu tiên các sản phẩm mộc được đốt nóng đến nhiệt độ sấy đồng đều trên tiết diện ngang mà chưa có bay hơi nước. Khi đó áp suất riêng phần của môi trường sấy không được thấp hơn áp suất hơi trong khối sản phẩm. Khi đã đạt cân bằng nhiệt độ mới bắt đầu giảm dần độ ẩm của môi trường sấy để quá trình bay hơi nước bắt đầu diễn ra. Tốc độ bay hơi nước không vượt quá tốc độ khuếch tán của nước từ lõi sản phẩm ra bề mặt ngoài của nó.

Ở giai đoạn cuối của quá trình sấy, khi không còn hiện tượng co thể tích, tốc độ sấy có thể tăng lên bằng cách tăng nhiệt độ và giảm độ ẩm môi trường.

Độ co sấy có thể đến 20% hoặc hơn. Nó phụ thuộc vào tỷ lệ nước trong phối liệu chứa đất sét, tỷ lệ các thành phần không liên kết với nước (cốt liệu gầy) như quartz, tràng thạch và vào kích thước hạt đất sét. Về nguyên tắc, hạt đất sét càng mịn thì diện tích tiếp xúc với

nước càng lớn, các hạt xấp xếp càng sít đặc sau khi sấy nên độ co càng lớn và thể tích lỗ xốp càng nhỏ.

Cần chú ý là tất cả các biện pháp làm giảm độ co sấy đều kéo theo sự xấu đi của khả năng gia công tạo hình của phối liệu.

Ở trạng thái sấy khô thể tích lỗ xốp tùy theo kích thước hạt, thành phần phối liệu và phương pháp tạo hình, nằm trong khoảng $25 + 50\%$.

9.1.1.4. Nung

Mục đích của công đoạn nung là kết khối vật liệu, nhờ các phản ứng ở trạng thái rắn giữa các nguyên liệu xảy ra trong quá trình nung.

Ở gốm silicat, do bản chất hoá học của các nguyên liệu, quá trình nung luôn có xuất hiện một tỷ lệ pha lỏng nóng chảy silicat. Điều này tạo thuận lợi rất nhiều cho quá trình kết khối sản phẩm.

Từ khoảng 600°C , các phản ứng hoá học bắt đầu xảy ra. Đầu tiên là nước hoá học tách khỏi tinh thể khoáng đất sét. Nước này có thể thoát ra qua các lỗ xốp và không làm thay đổi hình dạng tinh thể.

Chất trợ chảy tràng thạch chảy lỏng ở 1150°C , nhưng nhờ phản ứng với các cấu tử khác trong phối liệu nên tạo ra pha lỏng ở nhiệt độ thấp hơn, khoảng 925°C .

Ở giai đoạn tiếp theo, khoảng 1000°C , pha tinh thể mullit được tạo thành từ phản ứng phân huỷ và chuyển hoá trực tiếp của khoáng caolinit trong đất sét (mullit sơ cấp) hoặc của các khoáng đất sét với pha lỏng nóng chảy do tràng thạch tạo ra (mullit thứ cấp).

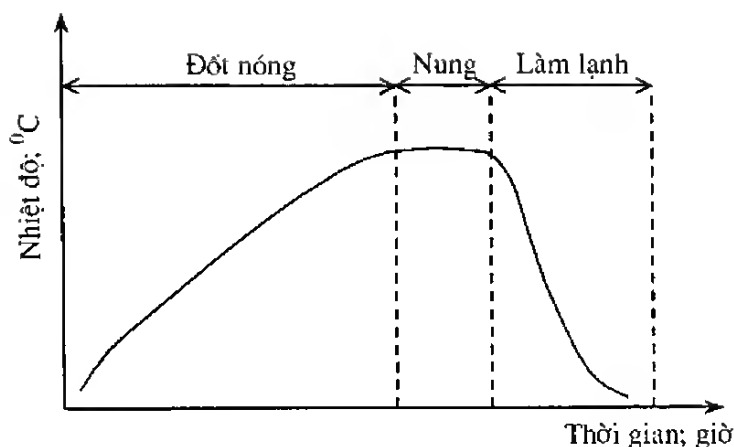
Khoảng 1200°C quartz hoà tan trong pha lỏng nóng chảy. Sự chuyển dạng thù hình của quartz sang tridimit và một cân bằng pha ổn định không xảy ra, ngay cả khi nung với thời gian dài cũng hiếm khi xảy ra.

Trong quá trình làm lạnh, pha lỏng nóng chảy đông tụ thành pha thủy tinh có độ nhớt cao trong khoảng nhiệt độ $800 + 900^{\circ}\text{C}$.

Cấu trúc của gốm silicat thu được bao gồm các pha tinh thể mullit và quartz (còn lại) và pha thủy tinh. Hàm lượng các pha tinh thể và hình dạng tinh thể phụ thuộc không chỉ vào thành phần phối liệu, mà còn rất lớn vào nhiệt độ nung và thời gian nung. Điều này cũng đúng với hàm lượng, thành phần và độ đồng nhất của pha thủy tinh.

Nhiệt độ nung của gốm silicat thường ở dưới 1400°C , thời gian lưu ở nhiệt độ này là vài giờ.

Khoảng thời gian này chỉ chiếm một tỷ lệ nhỏ trong cả quá trình nung. Phần lớn thời gian của quá trình nung là tiêu tốn cho giai đoạn đốt nóng chậm và làm lạnh chậm, xem hình 9.1.



Hình 9.1. Đường cong nung gốm silicat.

Khi tăng nhiệt độ nung thì có thể rút ngắn thời gian nung. Khả năng này bị hạn chế ở chỗ, với nhiệt độ cao thì lượng pha lỏng tăng, độ nhớt của nó giảm và sẽ không đảm bảo cho sự cứng vững của sản phẩm. Vì vậy quá trình nung chỉ được phép diễn ra ở một khoảng nhiệt độ xác định được gọi là khoảng nhiệt độ nung.

Gốm silicat chứa quartz sẽ có khoảng nhiệt độ nung tương đối rộng, bởi vì khi nhiệt độ tăng cao thì pha lỏng xuất hiện sẽ hoà tan nhiều quartz làm cho độ nhớt chất lỏng tăng lên. Một khoảng nhiệt độ nung rộng sẽ tạo thuận lợi cho quá trình sản xuất.

Sự sít đặc lại của cấu trúc do kết khối gắn liền với hiện tượng co của sản phẩm. Không chế độ co kết khối có ý nghĩa lớn đối với quá trình sản xuất các sản phẩm gốm có yêu cầu kích thước chính xác. Ở quá trình kết khối có mặt pha lỏng dễ đạt được cấu trúc sít đặc ít bọt khí, nhưng ngược lại có nhược điểm là có độ co lớn.

Tất cả các biện pháp nhằm giảm tỷ lệ bọt khí trong sản phẩm gốm như tăng nhiệt độ nung (tăng hàm lượng pha lỏng), tăng hàm lượng chất trợ chảy (tăng hàm lượng pha lỏng), tăng hàm lượng phụ gia kiềm (hạ độ nhớt pha lỏng nóng chảy) hoặc tăng độ mịn bột phối liệu đều đồng thời kéo theo sự tăng độ co nung.

Độ co nung gốm silicat có thể đến 35% thể tích, khi đó mật độ sản phẩm đạt 90 ÷ 95% mật độ lý thuyết (khối lượng riêng). Để tránh biến dạng sản phẩm khi nung, độ co nung thường được khống chế dưới 20%.

9.1.1.5. Vấn đề tráng men

Bề mặt ngoài sản phẩm gốm thường thô nhám do cấu trúc của nó gồm các tinh thể nằm xen lẫn pha thuỷ tinh, trong đó một phần các tinh thể nhô lên trên bề mặt, tạo ra những mức bề mặt không đồng đều về chiều cao.

Sự thô nhám này có thể được khắc phục bằng các phương pháp mài, đánh bóng cơ học

hoặc phủ lên bề mặt sản phẩm một lớp áo thủy tinh (tráng men).

Tráng men là một phương pháp gia công bề mặt thường được áp dụng cho các sản phẩm gốm silicat nhằm tạo cho sản phẩm bề mặt nhẵn bóng, tăng hiệu quả mỹ quan, đồng thời tăng cả chất lượng kỹ thuật. Bề mặt thô nhám sẽ dễ bám bẩn và khó làm sạch. Khi được tráng một lớp men thủy tinh, các lỗ xốp trong cấu trúc gốm cũng được bao kín.

Thành phần hoá học của men thường được chọn tương đối gần với thành phần của xương gốm. Men sẽ hoà tan một phần vật liệu gốm trong quá nung và tạo ra liên kết chặt chẽ với xương.

Phần lớn men được chuẩn bị dưới dạng hồ men. Nó được phủ lên sản phẩm bằng các phương pháp nhúng hoặc phun men lên sản phẩm đã nung rồi tiếp tục nung men. Nhiệt độ nung men thấp hơn nhiệt độ nung gốm và được điều chỉnh qua hàm lượng các chất trợ chảy.

Men cũng được tráng lên sản phẩm chưa nung hoặc nung sơ bộ, sau đó men và xương cùng được nung đồng thời.

Cần chú ý điều chỉnh hệ số giãn nở nhiệt của men thông qua thành phần hoá học của nó, sao cho phù hợp với hệ số giãn nở nhiệt của xương gốm. Nó không được lớn hơn để tránh tạo ra ứng suất kéo trên lớp men, sẽ gây nứt men. Tốt nhất là hơi nhỏ hơn để hình thành ứng suất nén trên men trong quá trình làm lạnh sản phẩm.

9.1.2. Gốm oxyt và gốm không oxyt

9.1.2.1. Nguyên liệu

Khác với gốm silicat, nguyên liệu đầu để sản xuất gốm oxyt và gốm không oxyt không phải là các nguyên liệu nguồn gốc thiên nhiên, mà hầu hết là các nguyên liệu tổng hợp công nghiệp, thường là sản phẩm của quá trình xử lý hoá học các khoáng vật thiên nhiên thích hợp.

Thông thường, khoáng vật được hoà tan trong axit hoặc kiềm, qua làm sạch, kết tủa dưới dạng hydroxyt. Tiếp theo, sản phẩm kết tủa được nung kết khối sơ bộ (calcination) ở khoảng 1000°C. Sau đó sản phẩm được nghiền mịn tới cỡ hạt cần thiết.

Thường các loại bột oxyt như Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BeO ... được sản xuất theo phương pháp này.

Các nguyên liệu dạng oxyt hỗn hợp hoặc các hợp chất như ferrit, spinel, titanat cũng được sản xuất bằng phương pháp kết khối sơ bộ. Các nguyên liệu đầu được định lượng, nghiền trộn và nung để phân huỷ các hợp chất như cacbonat, oxalat và tiến hành kết khối sơ bộ.

Một phương pháp khác ít gặp hơn là nấu chảy các oxyt trong lò điện hồ quang, sau đó làm lạnh và nghiền tới cỡ hạt yêu cầu.

Các nguyên liệu cacbit như SiC, TiC thu được bằng phương pháp nung các oxyt tương ứng ở nhiệt độ cao có mặt C để thực hiện phản ứng:



Các nitrit như Si_3N_4 , BN được tổng hợp bằng phản ứng của các nguyên tố kim loại hoặc oxyt với N_2 , NH_3 hoặc hợp chất chứa nitơ.

Đối với các loại cacbit và nitrit khó kết khối như SiC, Si_3N_4 thì các phản ứng này có tác dụng hỗ trợ tốt cho quá trình kết khối nên nó cũng được ứng dụng trong kết khối sản phẩm cuối cùng (kết khối phản ứng).

Cacbit và nitrit còn có thể được tạo ra từ phản ứng ở pha hơi giữa một halogenid với cacbua hydro hay amoniac hoặc phân huỷ một hợp chất hữu cơ kim loại và ngưng tụ trên bề mặt một chất mang. Phương pháp này được ứng dụng để chế tạo các lớp phủ bề mặt chống ăn mòn hoặc chống thấm ở nhiệt độ cao.

9.1.2.2. Tạo hình

Về nguyên tắc, các phương pháp tạo hình gốm silicat như hồ đúc rót, ép trong khuôn, ép dập, ép dùn đều có thể áp dụng cho tạo hình gốm oxyt và gốm không oxyt, trong đó phương pháp ép dập trong khuôn bột liệu khô và bán khô là phổ biến nhất và đặc trưng nhất cho các loại gốm này.

Áp lực ép sử dụng trong khoảng $200 \div 1000$ bar hoặc hơn.

Do phối liệu gốm oxyt và gốm không oxyt không có độ dẻo cao như ở gốm silicat, nên nó được bổ sung thêm các phụ gia dẻo hữu cơ.

Các tính chất cơ, nhiệt, điện của gốm không silicat và độ lặp lại của nó phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện gia công. Vì vậy, bên cạnh việc kiểm soát chặt chẽ nguyên liệu đầu thì việc đảm bảo ổn định chính xác các điều kiện gia công là đặc biệt quan trọng.

Điều kiện để áp dụng phương pháp tạo hình hồ đúc rót là độ mịn của hạt phối liệu, độ linh động của hồ cũng như tác dụng của phụ gia điện giải.

Tạo hình dẻo bằng phương pháp ép trong khuôn, ép tấm hay ép dùn có hiệu quả khi sử dụng các phụ gia dẻo, phụ gia bôi trơn, phụ gia liên kết. Các chất hữu cơ như dầu, nhựa, sáp, parafin, stearat, metyl xenlulo... thường được sử dụng cho các mục đích trên.

Vật liệu làm khuôn cũng phải phù hợp, đối với loại bột có tác dụng mài mòn khuôn mạnh cần khuôn kim loại có lớp phủ bề mặt cứng.

Trong kỹ thuật ép người ta luôn cố gắng đạt tới độ chặt cao của bột liệu, bởi vì nó tạo thuận lợi cho quá trình kết khối tiếp theo và giảm độ co kết khối của sản phẩm. Điều này đạt được bằng cách lựa chọn tỷ lệ cỡ hạt thích hợp, thí dụ 70% hạt thô và 30% hạt mịn. Khi đó các hạt mịn sẽ điền đầy vào vị trí trống do các hạt thô tạo ra khi tiếp xúc với nhau.

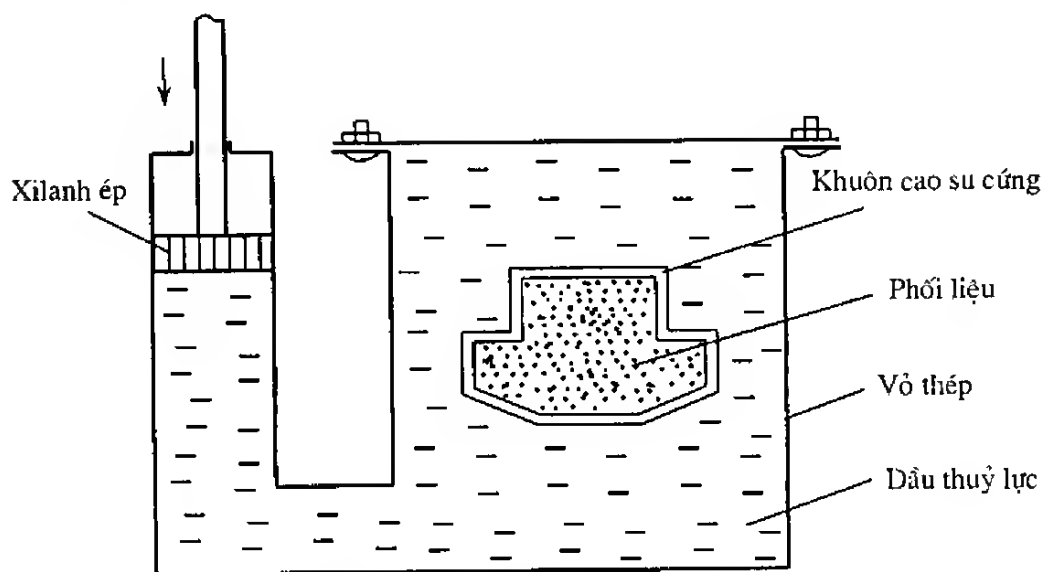
Yếu tố quyết định nhất đến độ chặt của vật liệu tất nhiên là áp lực ép. Tuy nhiên tốc độ tăng áp lực và xả áp lực cần giới hạn trong một phạm vi phù hợp. Bởi vì khi tăng áp lực ép quá nhanh sẽ dễ tạo bọt khí, các bọt khí này sẽ bị nén ở giai đoạn tăng áp lực tiếp theo và đến khi xả áp lực nhanh sẽ gây nứt sản phẩm. Vì vậy nên tăng áp lực chậm và ép dần nhiều

lần cũng như nên xả áp lực chậm.

Trong trường hợp chỉ ép một lần và lực ép một phía, ma sát giữa bột và bề mặt khuôn sẽ làm cho độ chặt không đồng đều, dẫn tới độ co khác nhau khi nung. Vì vậy phương pháp này chỉ áp dụng cho các sản phẩm có hình dạng đơn giản, ít góc cạnh, tỷ lệ chiều cao H : chiều dày D nhỏ.

Để cải thiện khả năng gia công ép của phối liệu có thể sử dụng phụ gia bôi trơn phù hợp và áp dụng phương pháp ép hai phía.

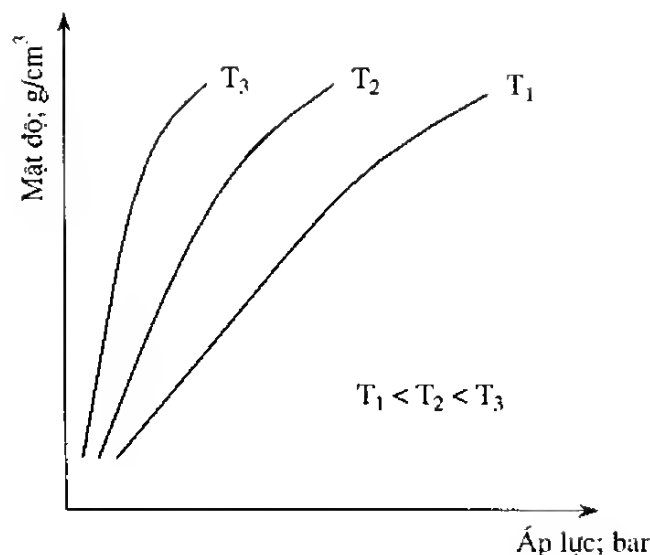
Các vấn đề tồn tại nêu trên được khắc phục tốt nhất bằng phương pháp ép đẳng tĩnh. Nguyên tắc của phương pháp này là sử dụng khuôn có tính đàn hồi, đặt trong một bể chất lỏng, lực ép tác dụng lên khuôn là lực từ chất lỏng, do đó có tác dụng đồng đều từ mọi phía và cho sản phẩm tạo hình chất lượng cao đồng đều nhất (hình 9.2).



Hình 9.2. Sơ đồ nguyên tắc tạo hình ép đẳng tĩnh.

Phương pháp này đặc biệt thích hợp cho các sản phẩm có trục đối xứng tròn xoay, tỷ lệ $H:D$ lớn, kể cả các trường hợp có tiết diện dọc phức tạp hay sản phẩm mỏng (thí dụ: sứ cách điện).

Phương pháp ép nóng là phương pháp tạo hình cho các sản phẩm gốm có cấu trúc sét đặc cao, ít bột khí, cỡ hạt mịn và độ bền cơ cao. Ở đây quá trình kết khối được thực hiện ở nhiệt độ cao, đồng thời dưới tác dụng lực ép (tới 500 bar) để quá trình khuếch tán, chuyển vận vật chất được tăng cường nhằm giảm lỗ xốp, tạo cấu trúc sét đặc cao. Ép nóng cho phép hạ nhiệt độ kết khối đáng kể (hình 9.3). Đây là ưu điểm nổi bật của phương pháp này. Tuy nhiên ép nóng chỉ thích hợp cho các sản phẩm có hình dạng đơn giản.



Hình 9.3. Ảnh hưởng của áp lực và nhiệt độ ép nóng đến mật độ của gốm

Về nguyên tắc, phương pháp ép nóng có thể kết hợp với phương pháp ép đẳng tĩnh. Vì đây là phương pháp tốn kém cho nên chỉ áp dụng cho các trường hợp đặc biệt.

Nguyên tắc của phương pháp ép nóng đẳng tĩnh như sau:

Bột liệu được cấp vào một khuôn bao đặc biệt có các tính chất: bền ở nhiệt độ cao (1800°C), kín khí, mềm và dẻo. Sau đó được ép đẳng tĩnh trong thiết bị Autoclav (khoảng áp lực 2000 bar) thông qua một loại khí trơ.

Vật liệu làm khuôn bao có thể là tantan hoặc thuỷ tinh thạch anh. Các vật liệu này ở nhiệt độ kết khối có độ nhớt đủ cao để đáp ứng yêu cầu làm việc.

Nếu sản phẩm trước khi ép nóng đã được kết khối sơ bộ để không còn lỗ xốp hờ thì có thể bỏ qua khuôn bao.

Quá trình ép nóng đẳng tĩnh sẽ hoàn thành nốt quá trình kết khối, làm sít đặc cấu trúc cho sản phẩm.

9.1.2.3. Nung

Quá trình kết khối xảy ra khi nung gốm oxyt và gốm không oxyt mang đặc trưng của cơ chế kết khối pha rắn. Ở đây pha lỏng không xuất hiện hoặc chỉ xuất hiện với hàm lượng không đáng kể. Một mục tiêu luôn được đặt ra cho nung các loại gốm này là đạt tới độ xốp thấp nhất, bởi vì nó ảnh hưởng rất lớn đến hầu hết các tính chất kỹ thuật của sản phẩm.

Một biện pháp quan trọng để giảm độ xốp là tăng nhiệt độ nung. Nhiệt độ kết khối gốm oxyt và gốm không oxyt thường ở khoảng từ 1400°C trở lên, có khi đến 2000°C .

Trong giai đoạn cuối của quá trình kết khối, nhiệm vụ chủ yếu là giảm độ xốp còn lại,

lại xảy ra hiện tượng tăng kích thước hạt rắn, đặc biệt khi nhiệt độ kết khối cao và bột liệu có độ sạch cao (tái kết tinh).

Nếu quá trình phát triển kích thước hạt không được kiểm soát, sẽ dẫn tới trạng thái dừng của quá trình làm chặt cấu trúc. Vì vậy, ở nhiệt độ kết khối pha rắn, nhiệt độ kết khối cao nhất được quy định bởi nhiệt độ bắt đầu xuất hiện quá trình phát triển kích thước hạt.

Để hạ nhiệt độ kết khối hoặc tăng nhiệt độ phát triển kích thước hạt có thể sử dụng một lượng nhỏ phụ gia (được gọi là phụ gia liên kết). Phụ gia này có tác dụng tạo ra một lượng pha lỏng có khả năng thấm ướt bề mặt các hạt rắn, từ đó làm giảm nhiệt độ kết khối và tăng nhiệt độ phát triển kích thước hạt.

Một yếu tố quan trọng khác ảnh hưởng đến quá trình nung gốm oxýt và gốm không oxýt là môi trường nung. Nó được lựa chọn tùy theo yêu cầu giữa sản phẩm cần kết khối và môi trường nung có phản ứng hoá học với nhau hay không.

Thí dụ: Các phản ứng đốt cháy chất kết dính hữu cơ cần môi trường oxy hoá; phản ứng kết khối gốm sứ kỹ thuật điện cần môi trường oxy hoá; các quá trình kết khối phản ứng (như kết khối gốm SiC , Si_3N_4) cần môi trường khử hoặc khí trơ hoặc chân không.

Khi sử dụng môi trường khí trơ, các sản phẩm gốm chỉ đạt được độ sít đặc cao khi khí trơ có độ linh động cao để có thể tự khuếch tán, thoát ra khỏi các lỗ xốp kín của vật liệu.

9.1.3. Vật liệu cacbon

9.1.3.1. Kim cương

Trong sản xuất kim cương trên thế giới hiện nay, khoảng 1/3 sản lượng là kim cương khai thác và chế biến từ nguồn thiên nhiên và 2/3 còn lại là kim cương nhân tạo công nghiệp.

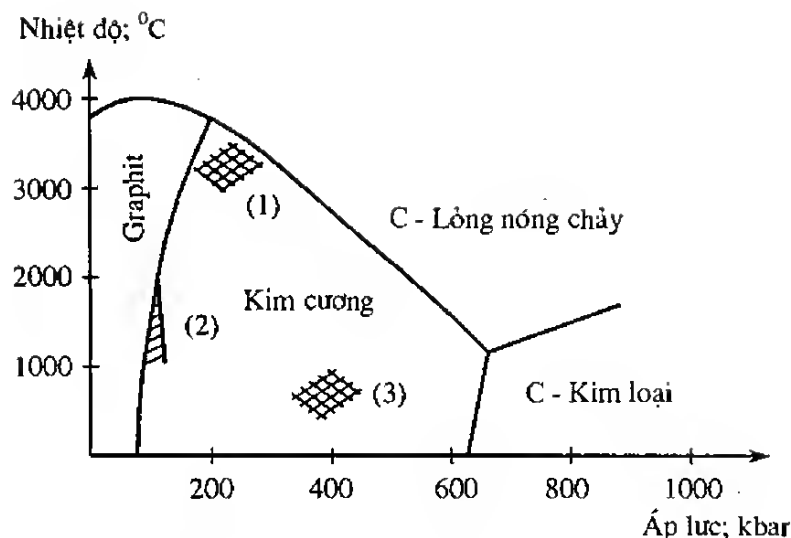
Khoảng 1/4 sản lượng kim cương thiên nhiên đạt yêu cầu làm sản phẩm trang sức, phần còn lại và toàn bộ kim cương nhân tạo được sử dụng làm vật liệu công nghiệp, chủ yếu làm vật liệu cắt, mài để gia công các vật liệu khác.

Sự chuyển dạng thù hình graphít – kim cương xảy ra ở nhiệt độ 3000°C , áp suất 150 kbar. Trong công nghiệp sản xuất kim cương, với sự hỗ trợ của các chất xúc tác kim loại có thể hạ xuống nhiệt độ 1500°C và áp suất 60 kbar (hình 9.9).

Độ lớn của hạt kim cương tổng hợp phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Các hạt kích thước lớn cần thời gian phản ứng vài ngày. Thông thường độ lớn hạt kim cương sản xuất công nghiệp khoảng 0,1 mm cần thời gian phản ứng khoảng 1 giờ.

Trong công nghiệp tổng hợp kim cương, thông qua việc lựa chọn các thông số công nghệ như áp suất, nhiệt độ, thời gian phản ứng có thể điều chỉnh không chỉ độ lớn cỡ hạt mà cả hình dạng và tình trạng bề mặt của hạt kim cương.

Phương pháp tổng hợp kim cương sử dụng sóng chấn động do gây nổ chỉ cho sản phẩm kim cương dạng bột mịn.



Hình 9.4. Biểu đồ trạng thái của cacbon:

1- tổng hợp kim cương trực tiếp; 2- tổng hợp kim cương với chất xúc tác kim loại; 3- tổng hợp kim cương với sóng chấn động.

9.1.3.2. Vật liệu cacbon và vật liệu graphit

Graphit là dạng thù hình ổn định ở điều kiện thường của cacbon. Các sản phẩm cacbon có cấu trúc tinh thể thường sai lệch so với cấu trúc lý tưởng của graphit, cho nên các hợp chất cacbon có nhiều dạng cấu trúc khác nhau, từ đơn tinh thể cân xứng đến tinh thể dạng para và cacbon vô định hình.

Sự sai lệch cấu trúc của tinh thể dạng para so với graphit thể hiện ở chỗ, ngoài sai lệch khoảng cách mặt mạng nguyên tử C còn có sự xô lệch, quay của các nhóm lớp riêng lẻ.

Thuộc nhóm cacbon tinh thể para gồm có: cốc, mỡ hóng, graphit tổng hợp, sợi cacbon và cacbon nhiệt phân.

Chúng được phân biệt bởi mức độ graphit hoá khác nhau.

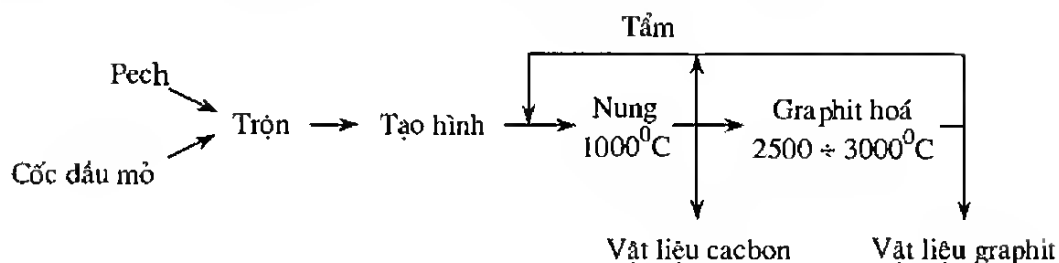
Graphit thiên nhiên có trữ lượng không lớn. Phần lớn các sản phẩm cacbon và graphit kỹ thuật sử dụng trong công nghiệp là từ nguồn tổng hợp nhân tạo.

Nguyên liệu quan trọng là cốc dầu mỡ và pech hoặc nhựa tổng hợp (làm chất liên kết). Cốc dầu mỡ được chọn vì có độ sạch cao và do trật tự cấu trúc tinh thể của nó cao hơn các loại cốc khác (như cốc than đá).

Sơ đồ công nghệ sản xuất vật liệu cacbon và vật liệu graphit được trình bày trên hình 9.5.

Các nguyên liệu cốc và chất liên kết được trộn đồng đều, tạo hình (thí dụ: bằng phương pháp ép) và nung ở nhiệt độ khoảng 1000°C trong thời gian vài ngày đến vài tuần. Khi đó chất liên kết bị phân huỷ thành cacbon và kết khối nhờ phản ứng tạo cấu nối liên kết

các hạt C với nhau. Sản phẩm thu được có dạng xốp và tương đối chắc.



Hình 9.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất vật liệu cacbon và vật liệu graphit

Nếu tiếp tục được tắm pech và nhựa tổng hợp rồi nung lại thì sản phẩm sẽ sít đặc hơn, bền vững hơn.

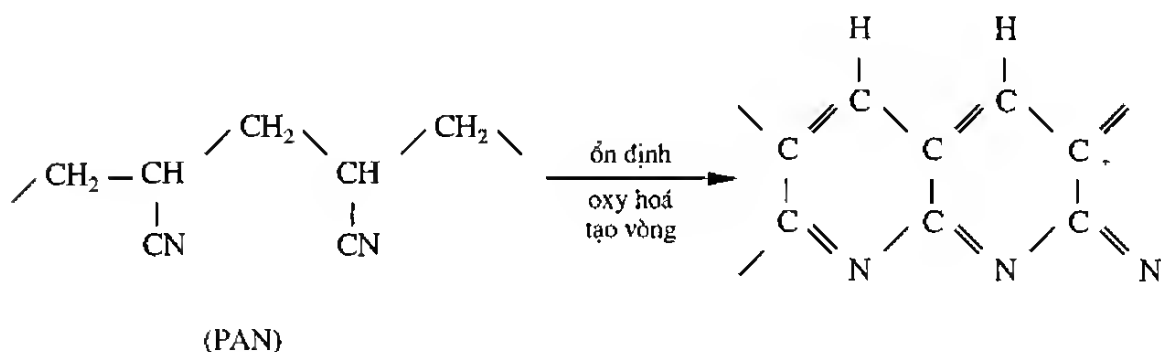
Xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao hơn với thời gian dài cũng cho vật liệu cacbon có độ trật tự tinh thể cao hơn.

Trong quá trình xử lý nhiệt được gọi là quá trình graphit hoá, một cấu trúc graphit đa tinh thể sẽ xuất hiện từ các hạt cacbon của cốc và chất liên kết. Tùy theo loại cốc và điều kiện phản ứng graphit hoá còn có một phần cacbon dạng vô định hình hoặc tinh thể dạng para với hàm lượng khác nhau. Để graphit hoá thì các sản phẩm cacbon được nung ở nhiệt độ $2500 \div 3000^{\circ}\text{C}$, có thể bằng dòng điện trực tiếp.

Sợi cacbon và sợi graphit được sử dụng phần lớn làm cốt sợi gia cường cho vật liệu compozit. Do cấu trúc tinh thể graphit có tính bất đẳng hướng mạnh, trong quá trình kéo sợi, các mặt phẳng cacbon của mạng tinh thể graphit được định hướng nằm song song với trục sợi nhằm mang lại độ bền cơ học cao cho sợi.

Sợi cacbon bất đẳng hướng được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân sợi polyacrylnitril (PAN) gồm các giai đoạn: ổn định, cacbon hoá và graphit hoá. Giai đoạn ổn định thực hiện ở nhiệt độ $200 \div 300^{\circ}\text{C}$, môi trường oxy hoá.

Do phản ứng oxy hoá và tiếp theo là phản ứng kết hợp, trùng ngưng cùng với sự phân huỷ và bay hơi của các sản phẩm phản ứng, sẽ thu được polyme mạch vòng như sau:



Tác dụng ổn định là ở chỗ tạo ra sản phẩm không nóng chảy ở giai đoạn nhiệt phân tiếp theo.

Trong giai đoạn cacbon hoá thực hiện ở 700°C , môi trường khí trơ, các hợp chất chứa N bị phân huỷ và polyme mạch vòng chuyển hoá dần thành sợi cacbon, mặt phẳng lớp C của nó được định hướng theo trục sợi.

Sợi cacbon này có mức độ tinh thể hoá và mức độ định hướng cao hơn nữa khi tiếp tục chuyển sang giai đoạn graphit hoá và đặc biệt khi kết hợp đồng thời với kéo sợi.

Sợi cacbon có độ bền cao, được ký hiệu là sợi HT (high tensil). Sợi graphit có E-modul cao, được ký hiệu là sợi HM (high module).

Để cải thiện khả năng bám dính của sợi cacbon với nền nhựa tổng hợp trong vật liệu CFK- compozit, sợi được xử lý bề mặt để tạo ra các nhóm có cực trên bề mặt sợi nhằm hoạt hoá bề mặt sợi. Biện pháp thực hiện có thể bằng các phương pháp oxy hoá khác nhau (hoá học, nhiệt, điện hoá).

Các sản phẩm cacbon khác là: Cacbon nhiệt phân, cacbon thuỷ tinh và màng phủ cacbon vô định hình.

Cacbon nhiệt phân được chế tạo bằng cách bốc hơi cacbon từ phản ứng nhiệt phân các hợp chất khí cacbua hydro như metan hoặc propan lên bề mặt một vật liệu đế thích hợp. Nó sẽ tạo ra một lớp bề mặt mỏng nhẵn bóng và kín khí. Một quá trình graphit hoá tiếp theo sẽ chuyển hoá nó thành graphit nhiệt phân.

Cacbon thuỷ tinh hình thành trong quá trình phân huỷ nhiệt của nhựa tổng hợp có cấu trúc thích hợp.

Đặc điểm của vật liệu cacbon thuỷ tinh là độ trật tự cấu trúc kém. Vật liệu này ở dạng khối đặc có bề mặt mảnh vỡ giống như bề mặt vỡ của vật liệu thuỷ tinh.

Màng mỏng cacbon vô định hình được chế tạo bằng kỹ thuật phủ PVD, thí dụ ngưng tụ plasma, ngưng tụ trong môi trường chứa benzen.

Trong quá trình ngưng tụ các nguyên tử H được gắn vào lớp C và mang lại cho vật liệu những tính chất đặc biệt như xuyên quang, độ cứng cao, điện trở lớn.

9.2. THỦY TINH

Phương pháp công nghệ truyền thống để sản xuất thuỷ tinh là phương pháp nấu chảy. Hiện nay hầu hết các loại thuỷ tinh thông thường như thuỷ tinh dân dụng, thuỷ tinh xây dựng,... và các loại thuỷ tinh kỹ thuật như thuỷ tinh dụng cụ thiết bị hoá học, thuỷ tinh quang học, thuỷ tinh cách điện, bông sợi thuỷ tinh,... đều được sản xuất bằng phương pháp nấu chảy.

Các phương pháp công nghệ khác để sản xuất thủy tinh là phương pháp tổng hợp từ hệ lỏng (thí dụ phương pháp Sol-Gel) và phương pháp ngưng tụ từ pha hơi (thí dụ phương pháp CVD). Các phương pháp mới này được sử dụng để sản xuất một số loại thủy tinh kỹ thuật đặc biệt (thí dụ: sợi quang, thủy tinh quang học đặc biệt, màng phủ thủy tinh đặc biệt...)

Do lợi thế về nguồn nguyên liệu, chi phí sản xuất và cả lĩnh vực ứng dụng, thủy tinh silicat luôn có sản lượng lớn gấp bội so với các loại thủy tinh không silicat và thủy tinh không oxyt.

Dây chuyền sản xuất thủy tinh silicat theo phương pháp nấu chảy bao gồm các công đoạn chủ yếu sau đây:

- Gia công nguyên liệu, phối liệu.
- Nấu thủy tinh.
- Tạo hình sản phẩm.
- Ủ, khử ứng lực.
- Gia công bổ sung.

9.2.1. Nguyên liệu và phối liệu

Trong cấu trúc của thủy tinh silicat, cấu tử đóng vai trò tạo mạng thủy tinh là SiO_2 . Nguyên liệu cung cấp SiO_2 được sử dụng phổ biến nhất là cát quartz, được khai thác ở biển hoặc núi. Cát thiên nhiên luôn có lẫn một lượng tạp chất, hàm lượng phụ thuộc nguồn khai thác. Cần chú ý nhất là hàm lượng oxyt sắt, bởi vì nó gây màu không mong muốn cho thủy tinh.

Cát sau khi khai thác được gia công, rửa, sấy và sàng lấy cỡ hạt yêu cầu. Đối với một số loại thủy tinh kỹ thuật đặc biệt có thể phải xử lý hoá học để làm giàu cát nhằm giảm hàm lượng tạp chất đến giới hạn cho phép (thí dụ: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10 \text{ ppm}$ đối với thủy tinh quang học đặc biệt).

Đối với các sản phẩm thủy tinh đại trà (như kính xây dựng...) hàm lượng oxyt sắt cho phép cao hơn và người ta sử dụng các biện pháp khử màu hoá học (chuyển dạng FeO gây màu mạnh về dạng Fe_2O_3 gây màu yếu hơn) và khử màu vật lý (đưa thêm vào chất tạo màu mới có tác dụng làm mất màu của oxyt sắt) để làm suy yếu tác dụng gây màu của oxyt sắt.

Các nguyên liệu cung cấp oxyt kiềm và kiềm thổ được sử dụng không phải ở dạng oxyt mà thường ở dạng cacbonat (thí dụ: soda Na_2CO_3 , Potas K_2CO_3 , đá vôi CaCO_3 , dolomit $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, BaCO_3 ...)

Các cấu tử khác có thể trực tiếp là oxyt (thí dụ PbO , Al_2O_3) hoặc dạng muối (borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, photphat canxi $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$...).

Việc sử dụng lại mảnh thủy tinh vụn vừa có lợi về mặt kinh tế, lại tạo thuận lợi cho quá trình nấu do tạo ra pha lỏng sớm hơn. Trong công nghệ thủy tinh lượng mảnh thủy tinh sử dụng trong phối liệu có thể đến 50%.

Các nguyên liệu thiên nhiên dạng cục được gia công đập, nghiền, sàng trên các hệ thống thiết bị liên hoàn khép kín năng suất cao tới cỡ hạt $0,1 \div 0,5$ mm.

Các nguyên liệu đã đạt yêu cầu về độ sạch và kích thước hạt được cân định lượng theo đơn phối liệu (hàm lượng các nguyên liệu trong phối liệu, được tính toán từ thành phần hoá học của thủy tinh và thành phần hoá học của các nguyên liệu) rồi qua khâu trộn đồng nhất để thành phối liệu nấu thủy tinh.

Thiết bị trộn phối liệu thủy tinh thường là máy trộn gián đoạn.

Để tránh bay bụi và phân lớp, phối liệu thường được làm ẩm bằng nước (độ ẩm: $4 \div 5\%$).

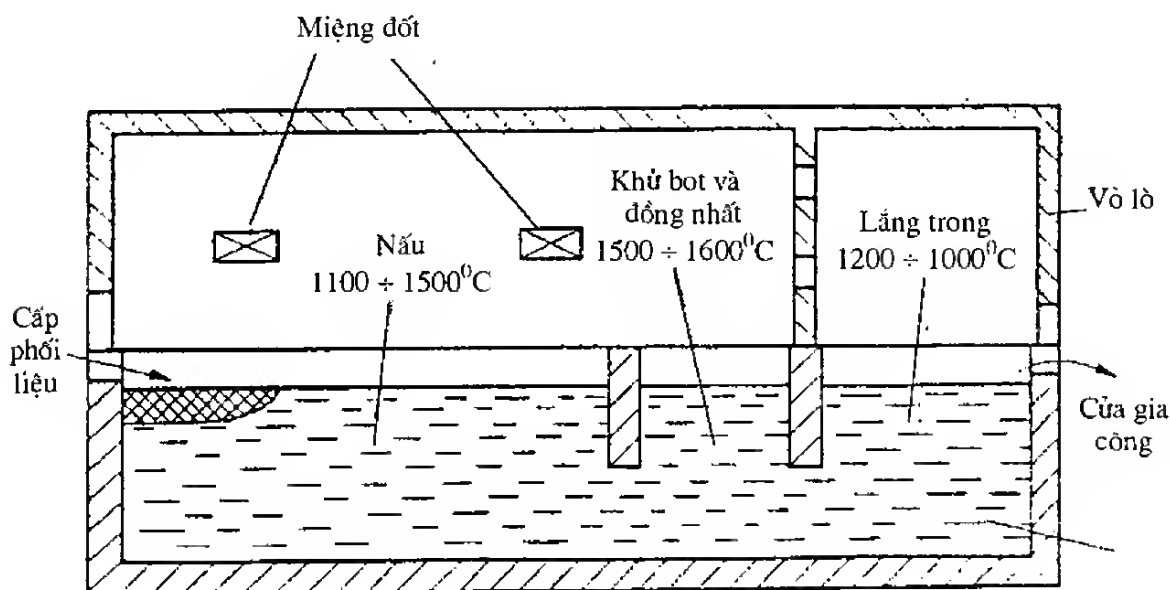
9.2.2. Nấu thủy tinh

Tùy theo thành phần hoá học, thủy tinh silicat được nấu ở nhiệt độ khác nhau, nằm trong khoảng $1400 \div 1600^{\circ}\text{C}$.

Lò nấu thủy tinh có hai loại chính: lò gián đoạn (hoạt động gián đoạn theo chu kỳ mẻ nấu) và lò liên tục (hoạt động theo nguyên tắc liên tục: phối liệu cấp vào liên tục, thủy tinh lấy đi gia công liên tục).

Các giai đoạn của quá trình nấu thủy tinh ở lò gián đoạn diễn ra theo trình tự thời gian, tương ứng với các nhiệt độ khác nhau của mỗi giai đoạn; còn ở kiểu lò liên tục diễn ra tại các khoảng không gian khác nhau với nhiệt độ khác nhau trong lò.

Để sản xuất thủy tinh với sản lượng lớn người ta thường sử dụng các loại lò bể liên tục năng suất cao. Sơ đồ cấu tạo một lò bể liên tục nấu thủy tinh được trình bày trên hình 9.6.



Hình 9.6. Sơ đồ lò bể liên tục nấu thủy tinh.

Quá trình hóa lý nấu thủy tinh hệ kiềm - kiềm thổ - silicat thông thường diễn ra như sau:

Từ 600°C bắt đầu có phản ứng ở trạng thái rắn giữa soda, đá vôi và cát, tạo ra các hợp chất silicat và toả ra khí CO_2 .

Ở khoảng 800°C xuất hiện pha lỏng đầu tiên, lượng tăng dần theo nhiệt độ. Đến 1100°C phối liệu chuyển thành chất lỏng nóng chảy có độ nhớt cao, trong đó chứa nhiều bọt khí và còn một tỷ lệ các hạt nguyên liệu rắn chưa tan, chủ yếu là cát quartz.

Phản ứng sinh khí trong quá trình nấu chảy thủy tinh là có lợi vì nó có tác dụng tăng khuấy trộn và đồng nhất hoá khối thủy tinh lỏng nóng chảy.

Để hoà tan hết các hạt cát phải tăng nhiệt độ đến 1500°C và cần lưu ở đó một khoảng thời gian cần thiết vì độ nhớt của chất lỏng nóng chảy silicat là khá cao, tốc độ hoà tan của cát là rất chậm. Lượng mảnh thủy tinh trong phối liệu có tác dụng giảm thời gian nấu đáng kể.

Việc duy trì nhiệt độ 1500°C cao hơn nhiều so với nhiệt độ tạo pha lỏng 1100°C không phải chỉ để rút ngắn thời gian nấu mà mục đích chính là nhằm thực hiện quá trình khử bọt và đồng nhất hoá khối thủy tinh lỏng. Khử bọt là quá trình tách bọt khí ra khỏi thủy tinh. Đồng nhất hoá là quá trình tác động tạo thuận lợi cho sự phân bố đồng đều các cấu tử trong thủy tinh, làm cho thủy tinh có sự đồng nhất về thành phần hóa học. Cả hai quá trình này đều bị cản trở do độ nhớt cao của thủy tinh nóng chảy.

Ngoài biện pháp tăng nhiệt độ là biện pháp cơ bản, một số biện pháp khác được kết hợp thực hiện. Các lò bể liên tục được thiết kế sao cho dòng chảy đối lưu của thủy tinh lỏng đủ dài để tăng chuyển vận và khuếch tán phân tử, tăng tác dụng trộn đều khối thủy tinh nóng chảy.

Trong kỹ thuật nấu các loại thủy tinh kỹ thuật đặc biệt người ta sử dụng thêm các thiết bị khuấy trộn cơ học.

Để tăng cường quá trình khử bọt, các chất khử bọt đưa vào cùng phối liệu có tác dụng khử bọt rất tốt. Đó là các hợp chất (như As_2O_3 , Sb_2O_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4) có phản ứng toả khí (như O_2 , CO_2 , SO_2). Các khí này được toả ra vào giai đoạn khử bọt, sẽ sục vào khối thủy tinh lỏng, cuốn các bọt khí nhỏ sẵn có trong thủy tinh thành bọt lớn để dễ thoát ra ngoài.

Ngoài ra, các phụ gia làm giảm sức căng bề mặt của thủy tinh lỏng cũng có tác dụng tốt hỗ trợ cho khử bọt.

Bố trí xục khí nén vào thủy tinh lỏng cũng là biện pháp tốt để khử bọt và đồng thời tăng cường đồng nhất hoá thủy tinh.

Khi các nguyên liệu đã hoà tan hết vào pha lỏng nóng chảy, bọt khí đã được tách hết, khối thủy tinh lỏng đã hoàn toàn đồng nhất về thành phần hóa học thì quá trình nấu thủy tinh cơ bản đã hoàn thành.

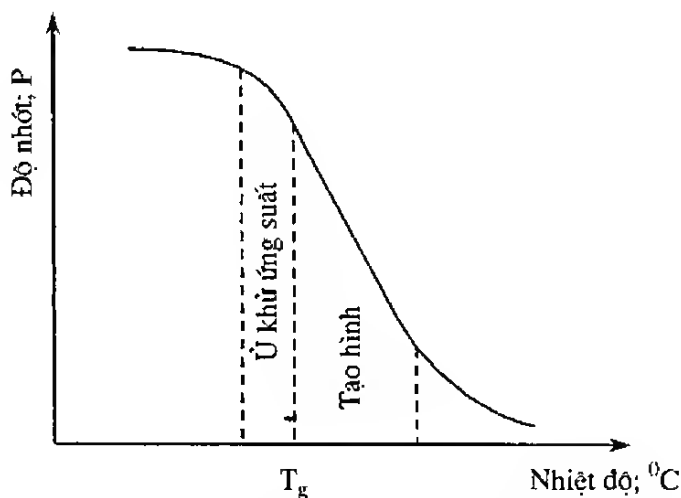
Giai đoạn cuối của quá trình nấu là giai đoạn hạ nhiệt độ và ổn định. Khối thủy tinh

lồng đã đạt chất lượng được giảm nhiệt độ đến khoảng $1000 \div 1200^{\circ}\text{C}$ và giữ ổn định để gia công tạo hình. Ở giai đoạn này quá trình khử bọt có thể vẫn còn tiếp diễn. Chất lượng nấu của thủy tinh được đánh giá bằng chỉ tiêu độ đồng nhất của nó. Trường hợp lý tưởng thủy tinh thu được sau khi nấu là một pha thủy tinh hoàn toàn đồng nhất cả về pha và thành phần hoá học. Các biểu hiện làm giảm độ đồng nhất của thủy tinh như bọt khí (do chưa khử bọt triệt để), vân (thành phần hoá học chưa đồng nhất), hạt tinh thể (do kết tinh hoặc phối liệu chưa tan hết hoặc vật liệu chịu lửa rơi vào)... được gọi là các khuyết tật của thủy tinh.

Các khuyết tật này sẽ ảnh hưởng xấu đến các tính chất quang học, độ bền cơ, bền nhiệt, bền hoá... của thủy tinh.

9.2.3. Tạo hình sản phẩm

So với gốm, thủy tinh có thuận lợi hơn trong khả năng tạo hình sản phẩm. Khả năng tạo hình tốt của thủy tinh dựa trên đặc tính biến đổi một cách đều đặn, nhịp nhàng của độ nhớt - yếu tố quyết định đến biến dạng dẻo của vật liệu - theo nhiệt độ (hình 9.7).



Hình 9.7. Mối quan hệ độ nhớt – nhiệt độ của thủy tinh và khoảng nhiệt độ tạo hình, ủ
 T_g - nhiệt độ chuyển của thủy tinh.

Vùng nhiệt độ gia công tạo hình thủy tinh được xác định từ đường cong độ nhớt-nhiệt độ nói trên, ứng với khoảng độ nhớt phù hợp để gia công tạo hình.

Các loại thủy tinh khác nhau có khoảng nhiệt độ gia công khác nhau, phụ thuộc vào thành phần hoá học của thủy tinh. Dạng của đường cong độ nhớt – nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến điều kiện gia công của thủy tinh. Một thủy tinh có đường cong với độ dốc cao trong vùng biến mềm sẽ cho khoảng nhiệt độ gia công hẹp và được gọi là "thủy tinh ngắn", còn trường hợp với độ dốc thoải sẽ cho khoảng nhiệt độ gia công rộng hơn và được gọi là "thủy tinh dài". Người ta căn cứ vào đặc tính trên để chọn phương pháp và thiết bị gia công tạo

Ở phương pháp cán, thủy tinh nóng chảy có độ nhớt thích hợp được cấp vào giữa hai trục cán và được cán thành băng kính. Phương pháp này thường được áp dụng để sản xuất kính cán vân hoa (kính có tạo vân hoa trang trí trên bề mặt) và kính cốt lưới thép (kính tấm có cốt lưới thép nằm giữa tấm thủy tinh).

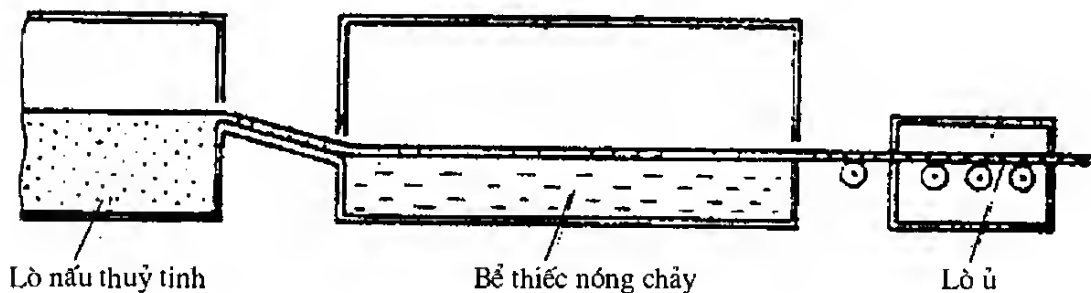
Trong phương pháp kéo, thủy tinh được kéo lên từ bề mặt bể thủy tinh nóng chảy theo phương thẳng đứng (phương pháp kéo đứng) hoặc sau đó chuyển sang phương nằm ngang (phương pháp kéo ngang) nhờ các hệ thống thiết bị tạo hình thích hợp. Chiều dày băng kính được điều chỉnh thông qua nhiệt độ và tốc độ kéo.

Kính kéo có chất lượng bề mặt cao hơn kính cán, tuy nhiên chưa đạt yêu cầu để tráng gương. Để sản xuất gương, kính kéo được xử lý bề mặt: mài, đánh bóng hai mặt kính.

Phương pháp kéo nổi (floating) là phương pháp cho sản phẩm kính tấm chất lượng cao nhất.

Ở phương pháp này thủy tinh nóng chảy được cấp vào một bể thiếc nóng chảy để tạo ra một lớp thủy tinh nổi trên bề mặt bể thiếc, rồi được kéo đi theo phương nằm ngang và hạ nhiệt độ dần để tạo thành băng kính phẳng (hình 9.9)

Chiều dài bể thiếc có thể đến 60 m.



Hình 9.9. Nguyên tắc kéo kính tấm phương pháp nổi (float).

Thiếc là kim loại duy nhất phù hợp cho mục đích trên do nó có áp suất hơi thấp ở nhiệt độ gia công thủy tinh (khoảng 1000°C). Để tránh oxy hoá thiếc, không gian lò được khống chế ở điều kiện môi trường khử yếu.

Kính nổi có chất lượng bề mặt cao, đạt yêu cầu để tráng gương mà không cần gia công thêm.

Thủy tinh ở dạng bông sợi được sản xuất với các cấp chất lượng khác nhau để phục vụ các nhu cầu khác nhau như vật liệu cách âm cách nhiệt, vật liệu cốt sợi gia công cho vật liệu composit và cáp quang.

Bông thủy tinh để cách âm cách nhiệt thường ở dạng sợi ngắn, rối, được chế tạo bằng phương pháp thổi khí áp lực cao vào các dòng mảnh thủy tinh nóng chảy (phương pháp thổi) hoặc bằng cách văng ly tâm các dòng thủy tinh nóng chảy trên một đĩa quay hoặc trục quay tốc độ cao (phương pháp ly tâm).

Sợi thủy tinh làm cốt sợi cho vật liệu compozit được chế tạo bằng phương pháp kéo thủy tinh ở trạng thái dẻo từ một dàn lỗ (thường bằng platin) ở đáy bể chứa thủy tinh thành các sợi dài liên tục với đường kính vài μm (hình 9.10).

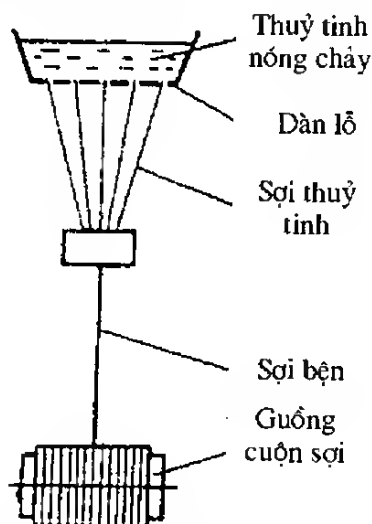
Sợi được phủ bề mặt chất bôi trơn hoặc chất liên kết cho giai đoạn gia công tiếp theo. Các sợi mảnh này được bện thành sợi to hơn và cuộn lại thành ống sợi. Từ các ống sợi này sợi thủy tinh được tiếp tục gia công theo các phương pháp của công nghệ dệt thành các sản phẩm như sợi, băng, vải... để cung cấp cho công nghiệp sản xuất vật liệu compozit.

Do các chất phủ bề mặt sợi không bám dính với các chất hữu cơ làm vật liệu nền của compozit nên trước khi sử dụng phải xử lý nhiệt (khoảng 600°C) để làm sạch bề mặt và phủ lên một lớp chất bám dính (thường là hợp chất silan).

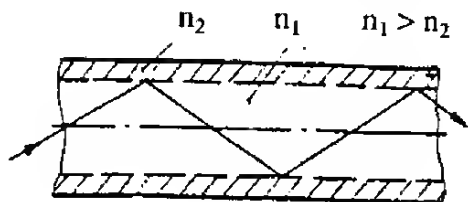
Vai trò của chất bám dính là thông qua nhóm cơ cực để tăng cường liên kết giữa bề mặt sợi với chất nền hữu cơ, đồng thời ngăn sự thâm nhập có hại của nước vào bề mặt tiếp xúc giữa sợi và nền.

Sợi quang (sợi thủy tinh truyền dẫn ánh sáng) có thể được chế tạo theo nguyên tắc sợi bọc. Một sợi thủy tinh có chỉ số chiết suất cao (n_1) được bọc bởi một lớp thủy tinh khác có chỉ số chiết suất nhỏ hơn (n_2). Với độ chênh lệch chiết

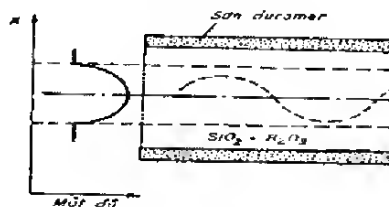
suất phù hợp sẽ đạt được hiệu ứng phản xạ toàn phần của ánh sáng. Kết quả là một tia ánh sáng tới đi vào một đầu của sợi sẽ lan truyền trong sợi chỉ trong phạm vi không gian sợi lõi và phát ra với năng lượng được bảo toàn ở đầu cuối của sợi (hình 9.11).



Hình 9.10. Sơ đồ nguyên tắc kéo sợi thủy tinh bằng phương pháp kéo qua dàn lỗ.



(a)



(b)

Hình 9.11. Ánh sáng lan truyền trong sợi quang thủy tinh

a- Sợi bọc; b- Sợi có gradient chiết suất.

Loại sợi bọc thường được sản xuất theo phương pháp kéo dũa - ống. Theo đó, một dũa thủy tinh có chiết suất cao được đặt vào bên trong một ống thủy tinh có chiết suất thấp rồi được đốt nóng và kéo thành sợi. Để tạo ra chênh lệch chiết suất giữa vùng bên trong và lớp vỏ của sợi thủy tinh cũng có thể sử dụng phương pháp trao đổi ion trên bề mặt sợi.

Nguyên tắc khác để sản xuất sợi quang là chế tạo sợi có chỉ số chiết suất biến đổi liên tục (gradient chiết suất) theo phương từ trục sợi ra phía bề mặt sợi. Khi đó, tia sáng sẽ được lan truyền trong sợi với phương biến đổi có dạng hình sin (hình 9.16b).

Sự biến đổi của chỉ số chiết suất được thực hiện nhờ sự biến đổi của thành phần hoá học của thủy tinh (thí dụ thủy tinh $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$).

Sợi quang loại này thường được sản xuất bằng công nghệ ngưng tụ thủy tinh từ phản ứng pha hơi (CVD).

9.2.4. Ủ và gia công bổ sung

Sau công đoạn tạo hình, các sản phẩm thủy tinh được qua xử lý nhiệt theo một chế độ xác định nhằm khử ứng suất nội trong thủy tinh. Do các sản phẩm thủy tinh được tạo hình ở trạng thái mềm, sau đó làm lạnh đến nhiệt độ không khí, khoảng chênh lệch nhiệt độ này là khá lớn, mặt khác thủy tinh silicat là vật liệu dẫn nhiệt kém, cho nên khả năng hình thành ứng suất nội trong các sản phẩm thủy tinh là rất lớn.

Để khử ứng suất nội, thủy tinh được đốt nóng đến một nhiệt độ gần nhiệt độ bắt đầu biến mềm và lưu một thời gian để khử hết ứng suất đã có, sau đó làm lạnh với tốc độ chậm để khả năng tạo ứng suất trở lại là thấp nhất. Khi đã qua khoảng nhiệt độ có thể tạo ứng suất, tiếp tục làm lạnh nhanh hơn đến nhiệt độ không khí.

Riêng thủy tinh quang học đòi hỏi một chế độ ủ đặc biệt với thời gian dài hơn nhiều so với các loại thủy tinh khác. Ngoài mục đích khử ứng suất nó còn nhằm ổn định sự sắp xếp cấu trúc của mạng lưới thủy tinh để ổn định các chỉ tiêu tính chất quang học.

Các loại gia công bổ sung sau tạo hình bao gồm: gia công cải thiện tính chất bề mặt (mài, đánh bóng, ăn mòn, tráng gương, phủ lớp bề mặt...), hoặc gia công nhằm tăng độ bền cơ học của thủy tinh (tôi nhiệt, tôi hoá học) hoặc gia công nhiệt để chấp nối, hàn gắn các chi tiết thủy tinh có hệ số giãn nở nhiệt xấp xỉ nhau.

9.3. XIMĂNG VÀ BÊTÔNG

Trong các loại chất kết dính vô cơ silicat thì xi măng Portland là loại chất kết dính thông dụng nhất và bê tông trên cơ sở xi măng này cũng là loại bê tông thông dụng nhất.

Chúng được sản xuất đại trà với sản lượng lớn trên các dây chuyền thiết bị năng suất cao để phục vụ nhu cầu của các ngành xây dựng, giao thông và thủy lợi.

9.3.1. Xi măng portland

Dây chuyền công nghệ sản xuất xi măng portland bao gồm các công đoạn chủ yếu sau đây:

- Khai thác, gia công nguyên liệu, gia công phối liệu.
- Nung luyện clinke xi măng.
- Nghiền clinke xi măng và phụ gia.

9.3.1.1. Nguyên liệu và phối liệu

Các nguyên liệu chính để sản xuất xi măng portland là đất sét (cung cấp SiO_2 , Al_2O_3), đá vôi (cung cấp CaO) và quặng sắt (cung cấp Fe_2O_3). Ngoài ra còn có các nguyên liệu phụ để điều chỉnh thành phần hoá học của phối liệu như quartzit phong hoá, diatomit để tăng hàm lượng SiO_2 , boxyt để tăng Al_2O_3 , xỉ pyrit (phế thải công nghiệp super phosphat) để tăng Fe_2O_3 .

Bên cạnh các nguyên liệu hợp thành phối liệu để nung luyện clinke, công nghiệp xi măng còn sử dụng một lượng đáng kể các loại phụ gia đưa vào hỗn hợp xi măng trong giai đoạn nghiền clinke nhằm điều chỉnh tốc độ đông rắn của xi măng (như thạch cao) và để hạ giá thành sản phẩm (như xỉ lò cao, xỉ nhiệt điện, cát, đá silic, đá vôi,...).

Đất sét làm nguyên liệu sản xuất xi măng không đòi hỏi cao như đất sét làm nguyên liệu gốm sứ. Yêu cầu kỹ thuật chính ở đây là đảm bảo thành phần hoá học (hàm lượng SiO_2 , Al_2O_3) trong một phạm vi nhất định. Các tạp chất trong đất sét như cát, trảng thạch, đá vôi, chất hữu cơ vẫn được chấp nhận trong giới hạn tương đối rộng.

Các nguồn nguyên liệu đất sét cho công nghiệp xi măng thường được sử dụng là đất sét bãi sông, đất sét ruộng, phiến thạch sét (đất đỏ), đá sét vôi,...

Đá vôi làm nguyên liệu xi măng thường là loại đá vôi có hàm lượng CaO cao. Cũng có thể sử dụng đá phấn, đá vôi sét..., và cần khống chế tạp chất có hại $\text{MgO} < 5\%$ vì MgO sẽ gây mất ổn định thể tích của xi măng khi đông rắn.

Đất sét, đá vôi khai thác từ mỏ về được đồng nhất sơ bộ để bảo đảm tính đồng đều và ổn định về thành phần hoá học của mỗi nguyên liệu.

Đơn phối liệu xi măng (tỷ lệ hàm lượng các nguyên liệu trong phối liệu) được tính toán từ yêu cầu chất lượng của loại xi măng cần sản xuất. Các căn cứ để tính đơn phối liệu là: thành phần khoáng của clinke (tỷ lệ hàm lượng các khoáng chính: $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (ký hiệu là C_3S), $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)), các hệ số đặc trưng cho thành phần hoá và thành phần khoáng của clinke (hệ số bão hoà KH hoặc LSF, modul silicat n và modul aluminat p) và thành phần hoá học của các nguyên liệu.

Trường hợp sử dụng nhiên liệu than để nung clinke xi măng thì phải tính đến phần tham gia của tro than vào phối liệu.

Các nguyên liệu được cân định lượng theo đơn phối liệu và được nghiền chung trong một máy nghiền để nghiền mịn và trộn đều thành phối liệu.

Gia công chuẩn bị phối liệu xi măng portland có hai phương pháp chính: phương pháp ướt và phương pháp khô.

Theo phương pháp ướt, các nguyên liệu được nghiền trộn cùng với nước để tạo thành phối liệu dạng huyền phù đặc với độ ẩm $30 \div 40\%$.

Còn ở phương pháp khô, các nguyên liệu được nghiền trộn đồng thời sấy khô đến độ ẩm $1 \div 2\%$.

Hiện nay phương pháp khô đang chiếm ưu thế do ưu điểm tiết kiệm năng lượng và dây chuyền thiết bị gọn hơn.

9.3.1.2. Nung

Phối liệu xi măng được gia nhiệt trong lò nung để thực hiện các phản ứng chuyển hoá thành clinker xi măng.

Có hai loại lò nung chính: lò đứng và lò quay.

Lò đứng sử dụng phối liệu chuẩn bị theo phương pháp khô có nghiền lẫn than trong phối liệu, phối liệu được trộn ẩm và tạo hình thành dạng viên (độ ẩm $12 \div 16\%$).

Lò quay có hai loại: lò quay cho phối liệu ướt và lò quay cho phối liệu khô.

Ở lò quay cho phối liệu ướt, phối liệu được cấp trực tiếp vào lò nung.

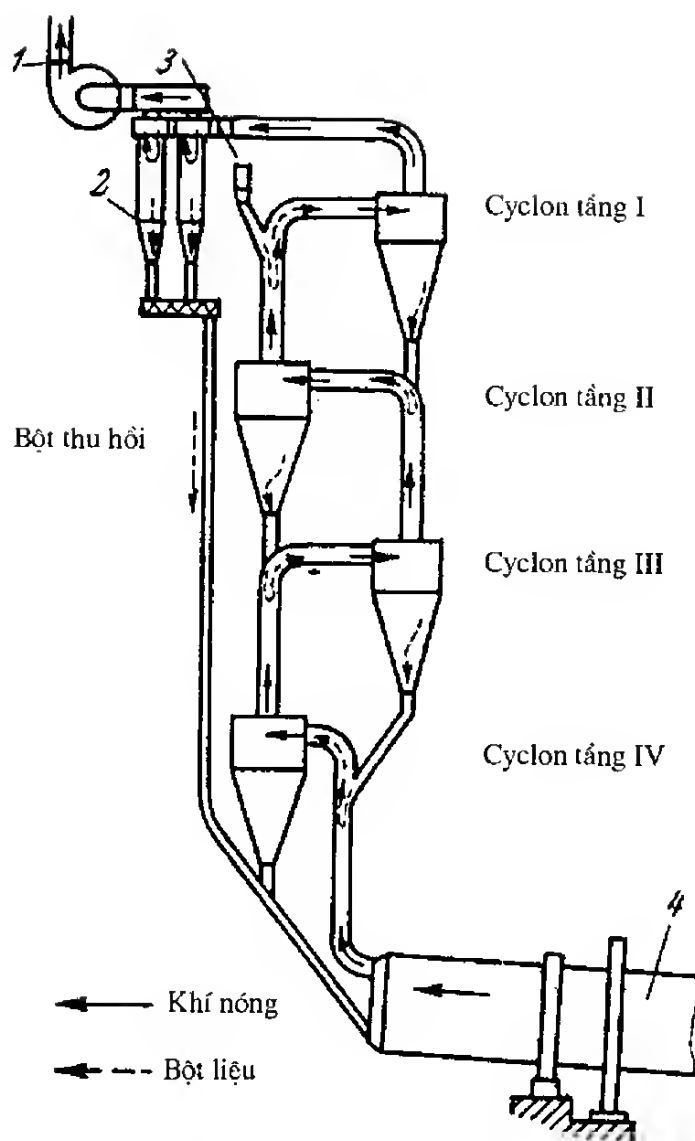
Khác với lò quay cho phối liệu ướt, cấu tạo của lò quay cho phối liệu khô có thêm hệ thống cyclon trao đổi nhiệt hoặc hệ thống cyclone và calciner để thực hiện nung sơ bộ phối liệu trước khi vào lò quay. Sơ đồ cấu tạo một hệ thống cyclone trao đổi nhiệt của lò quay phương pháp khô được trình bày trên hình 9.12.

Nhờ tác dụng nung sơ bộ bổ sung nói trên, quá trình phân huỷ nguyên liệu đất sét, đá vôi được thực hiện trước một phần lớn, giúp cho quá trình nung luyện tiếp theo trong lò quay được thuận lợi, rút ngắn thời gian phản ứng và từ đó cho phép rút ngắn chiều dài lò so với lò quay phương pháp ướt.

Lò quay phương pháp khô hiện đang là phương pháp công nghệ có hiệu quả kinh tế kỹ thuật nhất, được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất xi măng portland.

Khi lò quay hoạt động, dòng khí nóng từ ngọn lửa của nhiên liệu cháy được phun từ phía đầu thấp của lò, chuyển vận trong lò từ đầu thấp lên đầu cao. Còn phối liệu được cấp vào phía đầu cao của lò, chuyển vận dần xuống phía đầu thấp, ngược chiều với dòng khí nóng.

Trong quá trình chuyển vận, phối liệu sẽ đi qua các vùng nhiệt độ khác nhau phân bố dọc theo chiều dài của lò (được gọi là các zôn), thực hiện các giai đoạn chuyển biến hoá lý để chuyển hoá thành clinker xi măng.



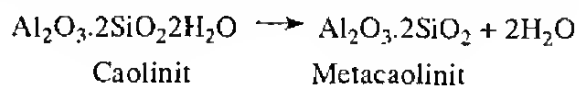
Hình 9.12. Sơ đồ cấu tạo của một hệ cyclon trao đổi nhiệt của lò quay phương pháp khô:

1- quạt hút khí thải; 2- cyclon lọc bụi; 3- cửa tiếp liệu; 4- lò quay.

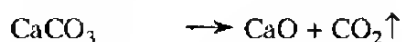
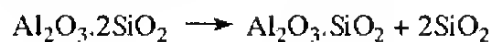
Các diễn biến hoá lý chủ yếu của quá trình nung luyện clinke xảy ra như sau:

- Zôn sấy ($70 \div 100^{\circ}\text{C}$): nước liên kết cơ học bốc hơi, phối liệu được sấy khô hoàn toàn.

- Zôn đốt nóng ($450 \div 500^{\circ}\text{C}$): các chất hữu cơ cháy, bốc hơi, nước liên kết hoá học trong các khoáng tinh thể ngậm nước (như caolinit) bị tách ra, bốc hơi.



- Zôn phân huỷ hay zôn toả nhiệt ($500 + 1000^{\circ}\text{C}$): đất sét và đá vôi phân huỷ, tạo ra các sản phẩm trung gian và ôxit mới sinh:



Đồng thời bắt đầu có phản ứng pha rắn giữa các ôxyt mới sinh tạo ra các khoáng C_3A , C_4AF và C_2S .

Các phản ứng này đều toả nhiệt làm cho nhiệt độ zôn này tăng nhanh so với zôn trước, đặc biệt trong khoảng $900 + 1000^{\circ}\text{C}$.

- Zôn kết khối ($1300 + 1450 + 1300^{\circ}\text{C}$): Đây là zôn có nhiệt độ cao nhất của quá trình nung. Các phản ứng tạo khoáng xi măng quan trọng nhất được thực hiện, kết hợp với quá trình kết khối tạo hạt clinke.

Ở 1300°C xuất hiện pha lỏng nóng chảy từ hỗn hợp có thành phần Eutecty hệ silicat kiềm - kiềm thổ, hoà tan thêm các khoáng dễ chảy như C_3A , C_4AF .

Nhờ có mặt pha lỏng, quá trình kết khối pha rắn được xúc tiến mạnh. Ở 1400°C pha lỏng tăng lên về lượng và giảm độ nhớt, hoà tan các khoáng C_2S và CaO tự do. Từ pha lỏng nóng chảy này, khoáng C_3S là khoáng quan trọng nhất của xi măng portland được tạo ra. Lượng C_3S tạo được phụ thuộc vào lượng pha lỏng, thành phần hoá học của pha lỏng.

Ở giai đoạn cuối của zôn kết khối, khi nhiệt độ giảm xuống 1300°C , các khoáng C_3A , C_4AF , C_2S kết tinh lại từ pha lỏng nóng chảy.

- Zôn làm lạnh ($1300 + 1000^{\circ}\text{C}$): Sau khi kết thúc quá trình tạo khoáng và kết khối, clinke được làm lạnh trong lò từ 1300°C xuống 1000°C và tiếp tục vào máy làm lạnh để hạ nhiệt độ xuống dưới 100°C .

Kết thúc quá trình nung luyện, thu được clinke xi măng ở dạng hạt tròn (đường kính cỡ 10 - 40mm), thành phần pha gồm có khoáng C_3S (Alit), C_2S (Belit), C_3A , C_4AF và pha thuỷ tinh, ngoài ra còn một tỷ lệ rất nhỏ CaO tự do, MgO tự do.

Để tăng tốc độ phản ứng trong quá trình nung luyện clinke xi măng, người ta thường đưa vào phối liệu xi măng một tỷ lệ rất nhỏ các chất phụ gia khoáng hoá (như các hợp chất chứa Fluor, thạch cao, phospho thạch cao...). Các phụ gia này có tác dụng hạ nhiệt độ tạo pha lỏng, giảm độ nhớt pha lỏng, tăng tính hoạt động của pha lỏng, từ đó xúc tiến mạnh quá trình phản ứng tạo khoáng của hỗn hợp phối liệu.

Để duy trì khoáng C_2S ở dạng thù hình $\beta\text{C}_2\text{S}$ (có tính chất kết dính) tránh chuyển về dạng thù hình $\gamma\text{C}_2\text{S}$ (không có tính kết dính, đồng thời gây hiện tượng tã thành bột của clinke xi măng) người ta thường đưa vào phụ gia khoáng hoá (như Cr_2O_3 , B_2O_3) có tác dụng tạo dung dịch rắn với C_2S , qua đó ổn định dạng thù hình $\beta\text{C}_2\text{S}$.

9.3.1.3. Nghiền

Clinke xi măng được nghiền cùng với các loại phụ gia tới cỡ hạt đủ mịn thành xi măng thành phẩm.

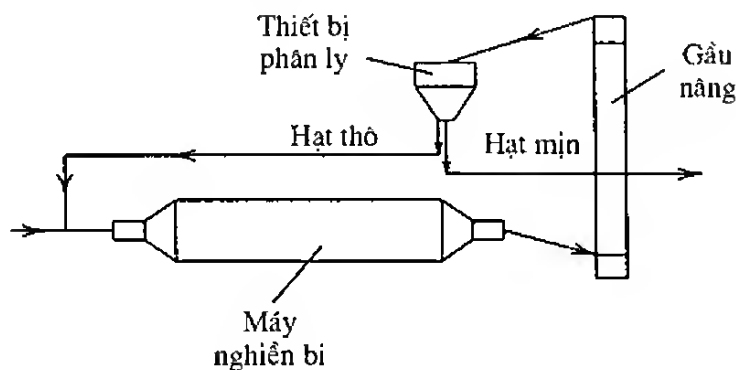
Tỷ lệ phụ gia thường gồm 3 ÷ 5% phụ gia điều chỉnh tính chất, 10 ÷ 12% phụ gia hoạt tính và phụ gia trợ.

Độ mịn của xi măng là một chỉ tiêu kỹ thuật quan trọng, quyết định chất lượng xi măng. Đối với các loại xi măng thông thường, yêu cầu tỷ diện cỡ 2500 ÷ 3500 cm²/g, xi măng cường độ cao: 4500 ÷ 5500 cm²/g.

Clinke xi măng ra lò đang còn nóng không thể nghiền ngay vì sẽ gây nóng máy nghiền làm giảm tác dụng nghiền và gây mất nước hoá học của phụ gia thạch cao. Vì vậy clinke phải được làm nguội và ủ lưu giữ trong kho chứa khoảng 7 ÷ 15 ngày.

Trong quá trình ủ, CaO tự do trong clinke hút ẩm, nở thể tích gây nứt hạt clinke, tạo thuận lợi cho quá trình nghiền.

Thiết bị nghiền xi măng thường dùng phổ biến là máy nghiền bi có hệ thống phân ly cỡ hạt trong một chu trình kín (hình 9.13).



Hình 9.13. Sơ đồ chu trình kín nghiền - phân ly cỡ hạt xi măng

Người ta cũng sử dụng phụ gia trợ nghiền để tăng hiệu suất nghiền, tăng độ mịn cho xi măng. Đó là các chất (thí dụ như aminaxetat, etylenglycol,...) không gây ảnh hưởng xấu đến tính chất của xi măng, với một hàm lượng rất nhỏ có tác dụng giảm năng lượng hoặc diện tích bề mặt của các hạt rắn được nghiền và của bề mặt vật thể nghiền (bi nghiền), giúp khắc phục hiện tượng các hạt mịn hút dính vào nhau và dính bết vào vật thể nghiền làm mất tác dụng nghiền.

9.3.2. Bê tông

Bê tông trên cơ sở chất kết dính xi măng portland được chế tạo theo các bước công nghệ sau đây:

- Gia công nguyên liệu, trộn phối liệu (vữa bê tông).
- Đúc tạo hình sản phẩm.
- Bảo dưỡng sản phẩm.

9.3.2.1. Nguyên liệu, phối liệu

Nguyên liệu để chế tạo bê tông xi măng portland gồm có: cốt liệu, xi măng Portland và nước.

- **Cốt liệu:** là các vật liệu rắn dạng hạt với kích cỡ khác nhau (hoặc dạng sợi, lưới...) đóng vai trò tạo khung cấu trúc cho khối bê tông. Thông thường, tỷ lệ cốt liệu chiếm khoảng $80 + 85\%$ khối lượng bê tông. Phổ biến nhất là cốt liệu dạng hạt với hai loại kích thước: cốt liệu hạt nhỏ và cốt liệu hạt to.

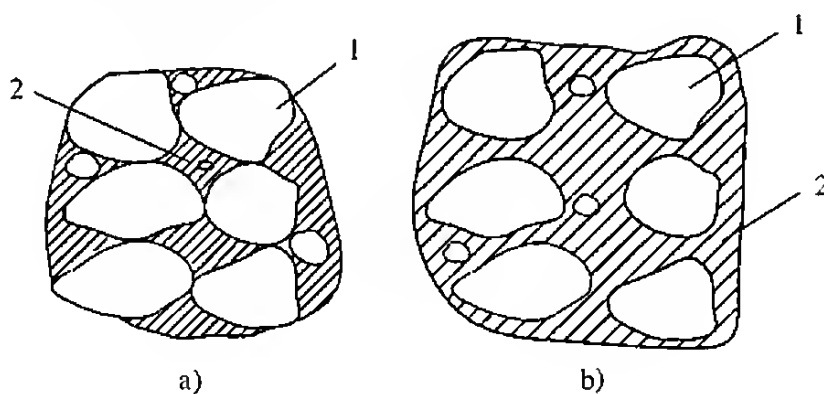
Cốt liệu hạt nhỏ thông dụng là cát tự nhiên (cát vàng) cỡ hạt khoảng $0,14 + 5,0$ mm hoặc cát nhân tạo (đá nghiền). Chất lượng của cát phụ thuộc vào thành phần khoáng, thành phần hạt và độ sạch. Tạp chất đất sét là có hại vì nó sẽ gây biến đổi thể tích khi độ ẩm biến đổi nên có thể gây nứt vỡ bê tông. Cát thiên nhiên sau khai thác cần được rửa bằng nước sạch.

Cốt liệu hạt to thường dùng là sỏi, đá dăm kích thước cỡ $5 + 70$ mm (trường hợp kết cấu bê tông khối lớn có thể đến 150 mm).

Do bề mặt của sỏi trơn nhẵn, khả năng bám dính với vữa xi măng bị hạn chế cho nên bê tông dùng cốt liệu sỏi có cường độ không cao so với bê tông dùng đá dăm.

Chất lượng của cốt liệu hạt to được đánh giá qua cường độ, thành phần hạt và độ sạch. Sỏi sau khi khai thác cần được rửa bằng nước sạch.

- **Xi măng:** xi măng đóng vai trò chất kết dính liên kết các loại cốt liệu với nhau để tạo thành một khối vật liệu kết cấu vững chắc.



Hình 9.14. Cấu trúc của vữa bê tông:

a- vữa bê tông cứng; b- vữa bê tông dẻo;

1- cốt liệu hạt to; 2- vữa xi măng.

Mác xi măng được lựa chọn theo mác bê tông cần chế tạo. Lượng xi măng trong bê tông thường dùng trong khoảng $8 \div 15\%$ khối lượng bê tông.

Về nguyên tắc, lượng xi măng chỉ cần để tạo ra một lượng vữa xi măng vừa đủ lấp đầy khoảng trống do các hạt cốt liệu to xếp tiếp xúc nhau tạo ra. Nhưng vữa bê tông như vậy sẽ rất cứng, thi công sẽ gặp khó khăn. Cho nên để tăng tính lưu động cho vữa bê tông thì cần tăng lượng xi măng thêm một tỷ lệ xác định nhằm đẩy các hạt cốt liệu to ra xa nhau (hình 9.14).

Người ta xác định phần tăng này cho từng loại bê tông thông qua chọn hệ số trượt α (khoảng $1,05 \div 1,5$).

- **Nước:** nước trộn vữa bê tông nhằm cung cấp phần nước cho phản ứng thủy hoá của xi măng và một phần lớn khác nhằm tạo ra độ lưu động cần thiết cho vữa bê tông, bao gồm cả lượng nước bù phần nước bị cốt liệu hút (hấp phụ).

Lượng nước để trộn vữa bê tông có ảnh hưởng rất lớn đến tính công tác (khả năng thi công) của vữa bê tông cũng như đến cường độ bê tông thu được.

Khi lượng nước trộn bê tông quá ít, nước chỉ được hấp phụ trên bề mặt các hạt cốt liệu, chưa tạo được độ lưu động cho vữa bê tông. Lượng nước tăng lên sẽ xuất hiện màng nước trên bề mặt hạt cốt liệu có tác dụng “bôi trơn”, giảm ma sát giữa chúng, làm cho độ lưu động vữa bê tông tăng lên. Nếu lượng nước tăng lên quá nhiều sẽ tạo ra phần nước dư thừa tự do, tạo hiện tượng phân tầng trong bê tông sau này bốc hơi đi để lại lỗ rỗng cho bê tông, làm giảm cường độ bê tông.

Nước tự do ở bên trong sẽ đọng lại trên bề mặt các hạt cốt liệu, làm yếu mối liên kết giữa chúng với vữa xi măng và dễ gây ra vết nứt cho khối bê tông.

Nước để trộn vữa bê tông cũng như để bảo dưỡng bê tông sau đúc tạo hình và cả nước để rửa cốt liệu phải đảm bảo yêu cầu không ảnh hưởng xấu đến quá trình phản ứng đông rắn của bê tông và không gây ăn mòn cốt thép (nếu là bê tông cốt thép).

Nước để chế tạo bê tông thường sử dụng luôn nước sạch sinh hoạt. Các loại nước như nước đầm, ao, hồ, cống rãnh, nước chứa dầu mỡ, axit, muối sulfat... không dùng được cho sản xuất bê tông.

Tỷ lệ lượng các nguyên liệu thành phần cần thiết để tạo nên phối liệu vữa bê tông được gọi là cấp phối bê tông. Cấp phối bê tông được tính sẵn cho từng loại mác bê tông (cường độ của bê tông).

Cơ sở để tính toán cấp phối bê tông là tỷ lệ thành phần hợp lý theo thể tích của các pha tạo nên cấu trúc bê tông thành phẩm (pha cốt liệu, pha đông rắn của vữa xi măng và pha khí) và chất lượng của các pha đó.

Theo cấp phối, các nguyên liệu được định lượng theo thành phần khối lượng hoặc thành phần thể tích (cân hoặc đong) và trộn đều trong máy để thu được vữa bê tông (hoặc

còn được gọi là bê tông tươi), sẵn sàng đổ vào khuôn tạo hình.

Trộn là khâu quan trọng quyết định độ đồng nhất của vữa bê tông và từ đó của cấu trúc bê tông.

Máy trộn thường sử dụng là máy trộn gián đoạn kiểu thùng quay.

Vữa bê tông loại dẻo được trộn trong máy trộn tự do (hỗn hợp phối liệu quay trong thùng, lên đến một độ cao sẽ rơi tự do và được trộn đều).

Loại vữa bê tông kém dẻo được trộn trong máy trộn cưỡng bức (có các cánh quạt quay ngược chiều với chiều quay của thùng trộn).

9.3.2.2. Đúc tạo hình sản phẩm

Vữa bê tông được đổ vào các khuôn (hoặc cốp pha) để đúc tạo hình các sản phẩm kết cấu bê tông.

Khi đổ vữa bê tông vào khuôn thường kết hợp các biện pháp hỗ trợ cho vữa bê tông điền đầy các ngóc ngách của khuôn và lèn chặt vật liệu như sử dụng máy đầm rung (đầm đầu, đầm bàn...).

Để cải thiện tính công tác của vữa bê tông (khả năng dễ tạo hình), bên cạnh việc xác định tỷ lệ nước trộn bê tông phù hợp, người ta còn sử dụng các phụ gia hoạt động bề mặt. Bản chất của chúng khác nhau, có thể là loại phụ gia ưa nước (thí dụ muối canxi lignosulfonat), phụ gia kỵ nước (thí dụ xà phòng natri), phụ gia tạo bọt khí (thí dụ xà phòng colophon). Chúng đều có tác dụng làm giảm lực ma sát, tăng khả năng trượt lên nhau của các hạt xi măng, qua đó tăng độ lưu động của hỗn hợp vữa bê tông.

Khi sử dụng phụ gia hoạt động bề mặt, lượng nước trộn bê tông cần thiết sẽ giảm đi, cấu trúc của bê tông sẽ sít đặc hơn và cường độ bê tông sẽ cao hơn.

Để rút ngắn thời gian đông rắn của bê tông, tăng tốc độ thi công có thể sử dụng phụ gia đông rắn nhanh (thí dụ CaCl_2), còn khi phải vận chuyển bê tông tươi trong khoảng cách xa hoặc trong thời tiết quá nóng có thể sử dụng phụ gia hữu cơ làm chậm quá trình đông kết của xi măng.

9.3.2.3. Bảo dưỡng sản phẩm bê tông

Sau khi đã tạo hình sản phẩm bê tông, cần tiếp tục duy trì các điều kiện nhiệt độ, độ ẩm để quá trình đông rắn của xi măng được thuận lợi và ổn định.

Biện pháp bảo dưỡng tại công trường thường áp dụng là phủ lên bề mặt cấu kiện một lớp cát hoặc bao tải rồi định kỳ tưới nước. Tại nhà máy bê tông đúc sẵn có thể dưỡng hồ bằng hơi nước bão hòa hoặc chưng hấp.

Cần chú ý là quá trình thủy hoá và đông rắn của xi măng portland là một quá trình kéo dài theo thời gian.

Từ 7 ÷ 14 ngày, quá trình phản ứng và cường độ bê tông phát triển nhanh nhưng sau 28

ngày thì chậm dần và tiếp tục kéo dài đến hàng chục năm sau. Sau 28 ngày đóng rắn chỉ có khoảng 2/3 xi măng đã tham gia phản ứng thủy hoá, còn khoảng 1/3 xi măng chưa phản ứng.

Trong điều kiện độ ẩm không khí thay đổi, bê tông có biến đổi thể tích: co lại khi khô và nở ra khi ẩm.

Hiện tượng co thể tích của bê tông có nguyên nhân mất nước của các tinh thể ngậm nước và các gel trong cấu trúc xi măng đóng rắn.

Khi độ ẩm không khí cao hoặc khi bê tông ngâm trong nước, bê tông lại nở ra.

Sự co - nở sẽ gây ra ứng suất nội trong bê tông, có thể dẫn tới nứt vỡ bê tông. Vì vậy các công trình kích thước lớn cần cắt phân đoạn tạo các khe co giãn cho khối bê tông.

Bên cạnh bê tông thông thường nói trên, bê tông cốt thép là vật liệu quan trọng trong ngành xây dựng.

Bê tông cốt thép là bê tông trên cơ sở xi măng portland và cốt liệu hạt như trên, đồng thời có thêm lõi thép, thường ở dạng khung hoặc lưới tạo bởi các thanh tiết diện tròn.

Sự kết hợp giữa bê tông là vật liệu chịu nén tốt (chịu kéo yếu) với thép là vật liệu chịu kéo tốt trong một kết cấu thống nhất đã cho một vật liệu composit có khả năng chịu tải cao kết hợp ưu điểm của cả hai vật liệu trên.

Bê tông bọc bên ngoài cốt thép còn có tác dụng bảo vệ chống ăn mòn cho thép. Khả năng bám dính tốt của xi măng lên bề mặt thép và sự phù hợp về hệ số giãn nở nhiệt của hai loại vật liệu đã đảm bảo sự vững chắc ổn định của kết cấu bê tông cốt thép.

Để tăng cao độ bền cho bê tông cốt thép, người ta chế tạo bê tông cốt thép ứng suất trước (bê tông dự ứng lực). Bằng phương pháp kéo căng cốt thép trước khi đổ bê tông, khối bê tông thu được luôn có ứng suất nén dư, nhờ vậy độ bền kéo và bền uốn của bê tông tăng cao.

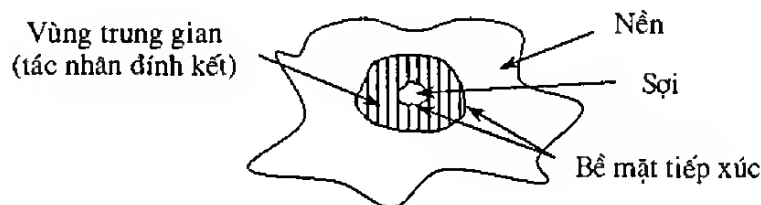
CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU TỔ HỢP (VẬT LIỆU COMPOZIT)

10.1. KHÁI NIỆM VÀ TÍNH CHẤT

10.1.1. Khái niệm

Vật liệu compozit là vật liệu tổ hợp từ hai hoặc nhiều loại vật liệu khác nhau. Vật liệu mới được tạo thành có tính chất ưu việt hơn nhiều so với từng vật liệu thành phần riêng rẽ. Về mặt cấu tạo, vật liệu compozit bao gồm một hay nhiều pha gián đoạn phân bố đều trên một pha nền liên tục. Nếu vật liệu có nhiều pha gián đoạn ta gọi là compozit hỗn tạp. Pha gián đoạn thường có tính chất trội hơn pha liên tục.

Pha liên tục gọi là nền (matrice). Pha gián đoạn gọi là cốt hay vật liệu tăng cường (renfort).



Hình 10.1. Sơ đồ minh họa cấu tạo compozit.

Cần phân biệt rõ ràng hai khái niệm: vùng trung gian và bề mặt tiếp xúc. *Bề mặt tiếp xúc* là một kết cấu hai chiều, tức là diện tích chỉ có đường biên giới chung giữa các cấu tử, trong khi đó, *vùng trung gian* là một pha có cấu trúc không gian ba chiều và có thuộc tính riêng của nó. Rõ ràng là, thuộc tính của vùng trung gian có một vai trò rất quan trọng trong việc xác định các tính chất cơ bản của compozit. Thí dụ, vùng trung gian chính là nơi mà ứng suất cơ học lan truyền giữa nền và cốt. Vùng trung gian cũng chính là ngưỡng có tác dụng đối với tính ổn định về thời gian của compozit. Phải thừa nhận là, luôn tồn tại vùng trung gian trong compozit mặc dù nó chỉ có chiều dày cỡ kích thước nguyên tử.

Cơ tính của vật liệu compozit phụ thuộc vào những đặc tính sau đây:

- Cơ tính của các vật liệu thành phần. Các vật liệu thành phần có cơ tính tốt thì vật

liệu composit cũng có cơ tính tốt và tốt hơn tính chất của từng vật liệu thành phần.

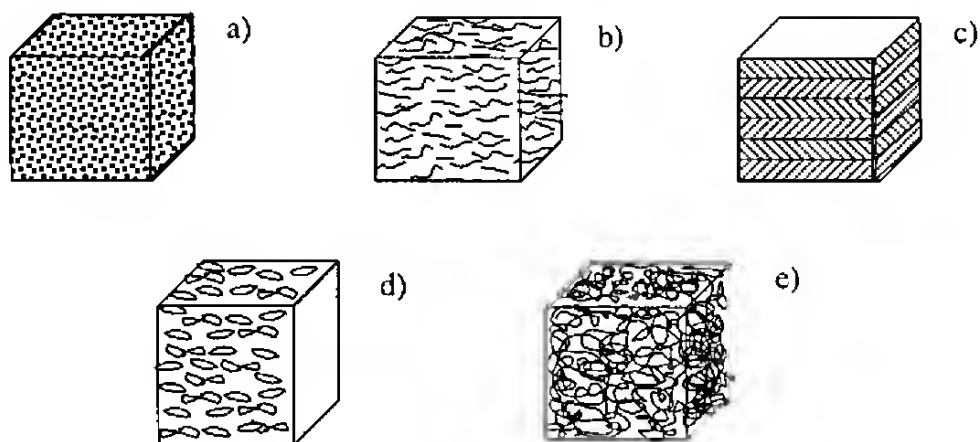
- Luật phân bố hình học của vật liệu cốt. Khi vật liệu cốt phân bố không đồng đều, vật liệu composit bị phá hủy trước hết ở những nơi có ít vật liệu cốt. Với composit cốt sợi, phương của sợi quyết định tính dị hướng của vật liệu, có thể điều chỉnh được tính dị hướng này theo ý muốn để chế tạo được vật liệu cũng như phương án công nghệ phù hợp với yêu cầu.

- Tác dụng tương hỗ giữa các vật liệu thành phần. Vật liệu cốt và nền phải liên kết chặt chẽ với nhau mới có khả năng tăng cường và bổ sung tính chất cho nhau. Thí dụ liên kết giữa cốt thép và xi măng trong bê tông.

10.1.2. Phân loại

a. Phân loại theo hình dạng

Composit sợi. Sợi là những phần tử có chiều dài trên 100 μm có tỷ lệ chiều dài/đường kính lớn hơn 10. Sợi có thể ở dạng sợi liên tục, sợi dài hoặc sợi gián đoạn như sợi ngắn, sợi vụn... Có thể điều chỉnh sự phân bố và phương của sợi để vật liệu có tính dị hướng theo ý muốn. **Composit vảy** bao gồm những vảy nhỏ có hoặc không có nền. **Composit hạt.** Hạt khác sợi ở chỗ là nó không có kích thước ưu tiên. Loại vật liệu này thường có tính chất chịu nhiệt, chịu mài mòn tốt. Trong **composit điển đầy** (filled composit) vật liệu tăng cường có cấu trúc xốp hoặc cấu trúc sợi không gian ba chiều là vật liệu dạng liên tục và được coi là vật liệu cơ bản, vật liệu thứ hai cho thêm vào qua một cách thức gọi là thẩm hơi bằng hóa học (chemical vapor infiltration). **Composit phiến** bao gồm những lớp riêng biệt. Những lớp này có thể là những vật liệu khác nhau hoặc cùng một loại vật liệu nhưng có định hướng khác nhau.



Hình 10.2. Các loại composit:

a- composit hạt; b- composit sợi; c- composit phiến;
d- composit vảy; e- composit đồ đầy.

b. Phân loại theo bản chất vật liệu thành phần

- Compozit nền hữu cơ: nền là nhựa hữu cơ, cốt thường là sợi hữu cơ hoặc sợi khoáng hoặc sợi kim loại.

- Compozit nền kim loại: Nền là các kim loại như titan, nhôm, đồng; cốt thường là sợi kim loại hoặc sợi khoáng như: Bo; C; SiC...

- Compozit nền gốm: nền là các loại vật liệu gốm, cốt có thể là sợi hoặc hạt kim loại hoặc cũng có thể là hạt gốm.

10.2. VẬT LIỆU VÀ THÀNH PHẦN CỦA COMPOZIT

10.2.1. Vật liệu nền

Nền composit có hai chức năng: **thứ nhất** nền phải giữ các sợi ở đúng vị trí của nó, làm thay đổi và truyền ứng suất tải trọng đến pha tăng cường. Trong đa số các trường hợp đối với composit sợi, vật liệu nền phải có độ giãn dài lớn hơn độ giãn dài của sợi, có nghĩa là, nền phải biến dạng nhiều hơn trước khi bị phá hủy và nền không bị co ngót trong quá trình chế tạo. Chức năng **thứ hai** của nền là bảo vệ bề mặt của pha tăng cường. Nhiều loại pha tăng cường có xu hướng trở nên giòn cho nên nền phải bảo vệ sợi khỏi bị mài mòn và cào xước. Nền cũng có tác dụng bảo vệ cốt khỏi bị ăn mòn và oxy hóa. Trong trường hợp này, nhiều loại sợi với những tính chất tuyệt vời, thí dụ sợi graphit, có thể được dùng trong các môi trường oxy hóa và nhiệt độ tăng dần nhờ có tác dụng bảo vệ của nền.

Phần lớn composit sợi đều gọi tên theo nền cấu tạo. Các loại composit nền kim loại, nền gốm, nền polyme đều có cấu trúc hoàn toàn khác nhau và lĩnh vực sử dụng cũng hoàn toàn khác nhau. Thông thường, nhiệt độ là thông số quan trọng, quyết định việc sử dụng loại vật liệu nền nào sẽ được sử dụng.

Đa số các composit kết cấu đều có nền tương đối mềm như chất dẻo nhiệt cứng polyeste, nhựa phenol, nhựa epoxy và đôi khi còn phải nói đến composit nền nhựa. Đa số composit sợi - nền được gọi tên theo loại nền có liên quan. Composit nền kim loại, composit nền gốm và composit nền polyme có cấu trúc khác nhau hoàn toàn và được sử dụng cũng hoàn toàn khác nhau. Nhiệt độ là thông số quan trọng để chỉ ra loại vật liệu nền nào cần được sử dụng. Nhiệt độ làm việc lớn nhất mà mỗi loại vật liệu có thể chịu được, thí dụ, nền polyme: 400°C ; nền kim loại: 1000°C và nền gốm: 1300°C .

Phần lớn composit nền polyme bao gồm nền tương đối mềm, thí dụ, polyeste dẻo, phenolic hoặc epoxy, đôi khi lại được nhắc đến như là composit nền nhựa. Hiện nay đang sử dụng nhiều loại nhựa để làm nền composit nhưng nhiệt độ làm việc của nhựa nói chung khá thấp, không vượt quá 300°C .

Nhựa dùng trong composit là loại nhựa phải thoả mãn các yêu cầu sau đây:

- Biến dạng được;
- Tương thích và thấm phủ hoàn toàn lên chất độn, chất tăng cường;
- Có cấu trúc mạng không gian sau đóng rắn;
- Có chứa các nhóm hoạt động hay các nhóm phân cực.

Hiện nay thường dùng hai loại nhựa polyme, nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt cứng. Nhựa nhiệt dẻo là loại nhựa khi đóng rắn phải có chất xúc tác hoặc nhiệt, có thể tạo hình được nhiều lần nhờ sấy nóng và làm nguội liên tục. Nhựa nhiệt dẻo có thể sử dụng lại (tái sinh) được. Nhựa nhiệt cứng chỉ cho phép tạo hình một lần, không thể nấu chảy hoặc cán ép lần thứ hai. Nhựa nhiệt cứng có cơ tính và độ chịu nhiệt cao hơn nhựa nhiệt dẻo.

a. Nhựa phenolformaldehyt

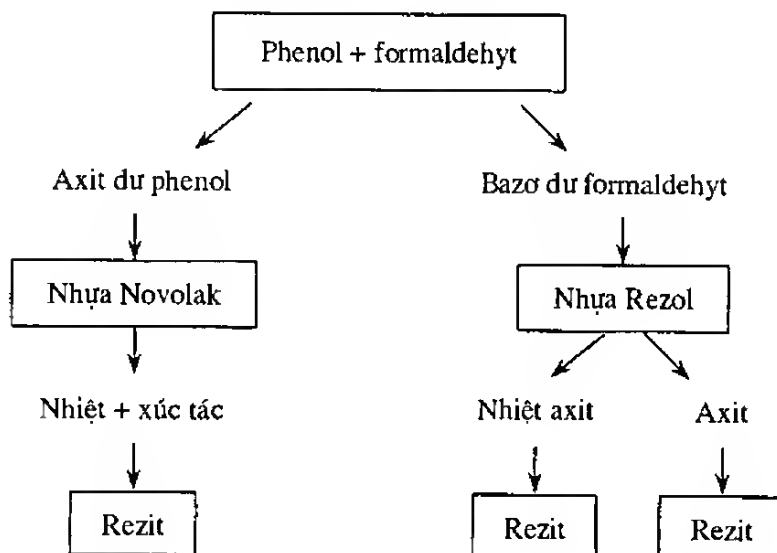
Đây là loại nhựa cách điện tốt, không chịu tác động của vi khuẩn, bền với axit, kiềm. Nhiệt độ làm việc có thể lên đến $200 + 250^{\circ}\text{C}$. Trong môi trường khô, độ chịu mài mòn của nhựa tốt tương đương với Al, Cu. Nhựa phenolformaldehyt có ưu điểm là độ ổn định kích thước cao, chịu nhiệt và chống từ biến tốt, độ bền cơ học cao, giá thành hạ.

Nhược điểm của nhựa này là độ bền va đập thấp, co ngót nhiều, cần áp lực để tạo hình và không dùng cho các thiết bị thực phẩm do có chứa các độc tố.

Về cách chế tạo, nhựa phenolformaldehyt là sản phẩm trùng ngưng của phenol và formaldehyt, sản phẩm tạo ra là loại nhựa nhiệt rắn hay nhiệt dẻo còn phụ thuộc vào:

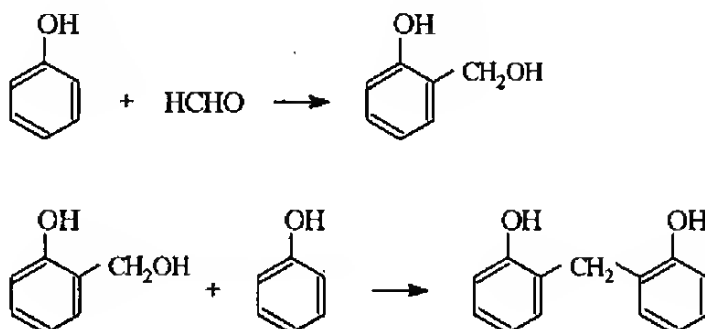
- Tỷ lệ phenol / formaldehyt;
- Nhiệt độ;
- Môi trường và chất xúc tác.

Quy trình chế tạo nhựa như sau



Nhựa novolak không chứa nhóm metynol nên không có khả năng tham gia phản ứng tiếp theo nếu không có chất xúc tác. Chất xúc tác thường dùng là axit hoặc urotropin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Có thể hình dung phản ứng trùng hợp nhựa xảy ra như sau:



Phản ứng cứ tiếp tục theo các phương trình trên cho đến khi toàn bộ các phân tử tham gia phản ứng và sản phẩm tạo thành có mạch không gian và các liên kết kép.

b. Nhựa epoxy

Nhựa này có tính chất cơ học cao nên được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hàng không. Một trong đặc tính nổi bật của nhựa này là thấm thấu vào sợi vải rất tốt, dính bám với sợi kim loại cũng rất tốt. Nhược điểm của nhựa epoxy là thời gian đóng rắn kéo dài, giá thành cao, dễ bị nứt do giòn.

c. Nhựa polyeste

Là loại nhựa được sử dụng từ lâu để chế tạo vật liệu composit. Nhựa polyeste có ưu điểm cứng, thấm thấu tốt, ổn định kích thước, chống ăn mòn tốt, giá thành hạ nhưng dễ bị nứt, co nhiều, dễ bắt lửa và chịu nhiệt kém (chỉ chịu được khoảng 120°C).

d. Các loại nhựa khác

Như nhựa furan thường dùng cho ống, bể chứa nước, thùng lớn. Nhựa amin có thể dùng trong công nghiệp thực phẩm. Nhựa polyimide, nhựa polystyryl pyridin dùng trong công nghiệp hàng không.

Trong composit nền kim loại, nguyên tố sử dụng làm nền composit thường là hợp kim nhôm, titan, magiê, sắt và niken. Những hợp kim của nhôm, titan và magiê được sử dụng một cách rộng rãi vì chúng có tính chất cơ học cao đồng thời tỷ trọng lại khá nhỏ.

Vật liệu nền cho composit gồm có bốn loại: gốm thủy tinh (aluminosilicat liti); gốm oxyt (oxyt nhôm) và mulit; gốm nitrit (SiN); và gốm cacbit (SiC). Kỹ thuật chế biến dùng cho composit nền gốm có thể rất độc và đắt tiền, thí dụ như phương pháp thấm hơi hóa học

hoặc thông qua hòa luyện các tiền chất polyme. Nhiệt độ làm việc lớn nhất của composit nền gốm về mặt lý thuyết cao hơn rất nhiều so với composit nền polyme, có thể đạt trên 1800°C mặc dù nhiệt độ sử dụng thực tế thấp hơn nhiều do có hiện tượng biến dạng bò.

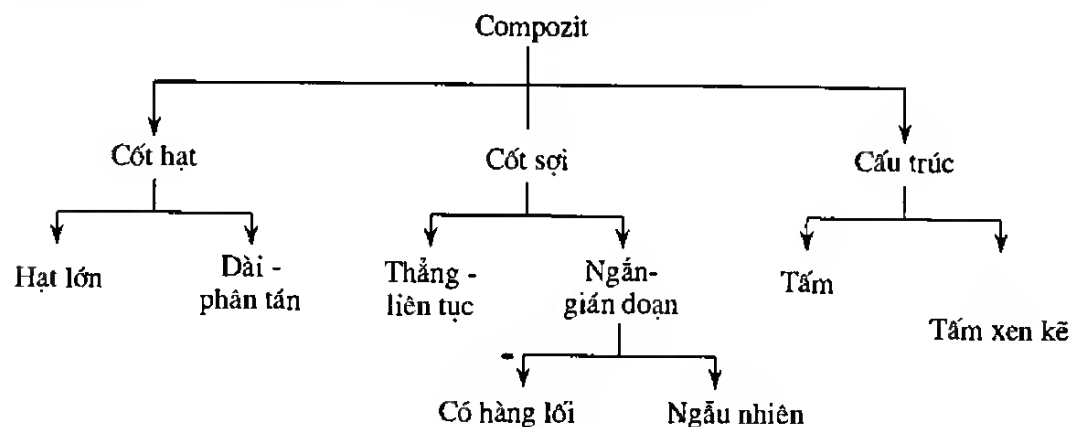
Bảng 10.1. Tính chất của một số kim loại làm nền composit

Vật liệu nền	Phương pháp sản xuất	Mật độ; kg/dm^3	Nhiệt độ làm việc; $^{\circ}\text{C}$
Al	Liên kết khuếch tán	$2,62 \div 3,45$	350
	Đúc khuôn		
	Luyện kim bột		
	Gia công lỏng		
Mg	Gia công lỏng	$1,82 \div 2,8$	300
	Liên kết khuếch tán		
Ti	Liên kết khuếch tán	$3,76 \div 4,0$	450
HK cơ sở Fe, Ni	Liên kết khuếch tán	$4,51 \div 11,7$	$800 \div 1150$

10.2.2. Vật liệu tăng cường (hay còn gọi là cốt)

a. Cốt dạng sợi

Hình 10.2 đã chỉ ra, có hai loại composit cốt sợi: loại có pha tăng cường là sợi liên tục và loại có pha tăng cường là những đoạn sợi không liên tục. Composit cốt sợi liên tục được chế tạo từ những sợi thô (những bó sợi đã được bện lại với nhau) đã dệt thành những tấm hai chiều tương tự như tấm vải. Những tấm vải này có thể đem đi cắt hoặc tạo hình thành những miếng có hình dáng theo yêu cầu để sau đó kết hợp lại trong nền composit mà tiêu biểu là nhựa nhiệt rắn epoxy. Sợi polyme, sợi gốm, sợi kim loại có thành phần đặc biệt có thể sản xuất theo kiểu liên tục và thuộc tính của composit không chỉ phụ thuộc vào loại sợi và nền đã dùng mà còn phụ thuộc vào kỹ thuật tạo hình ra sản phẩm đó.



Hình 10.3. Các kiểu vật liệu tăng cường.

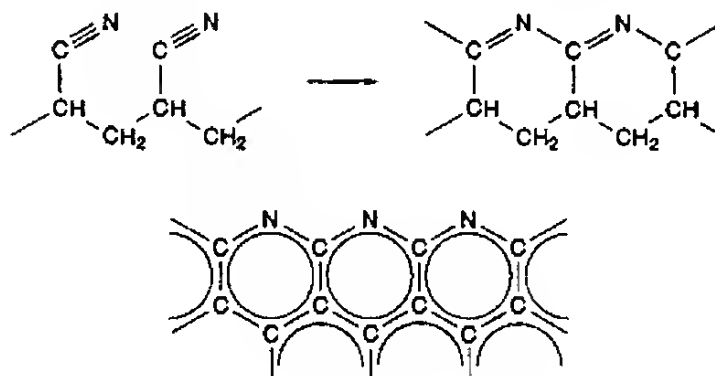
Compozit sợi không liên tục được sử dụng rất rộng rãi và có một số nguyên tắc cơ bản có ảnh hưởng đến thuộc tính chung của nó. Có bốn nhân tố chính góp phần vào mức độ làm việc của sợi trong compozit sợi không liên tục. **Thứ nhất** là hướng của sợi. Có một vài kiểu định hướng của sợi trong nền. Sợi định hướng một chiều là kiểu sợi nằm dọc theo một trục chính. Kiểu này tạo cho compozit có cơ tính cực đại theo hướng của sợi nhưng lại gây ra tính dị hướng của compozit, tức là, các thuộc tính cơ học và vật lý là không giống nhau theo các hướng. Pha tăng cường dạng tấm là những sợi định hướng hai chiều và thường là tấm vải dệt. Tấm vải ở đây thường là sợi thủy tinh dệt thành tấm. Pha tăng cường dạng ba chiều là sự định hướng ngẫu nhiên của sợi trong nền. Sự định hướng ngẫu nhiên này làm cho compozit có tính đẳng hướng, các thuộc tính của compozit là như nhau theo tất cả mọi hướng nhưng giá trị tăng bền thường là giảm so với sợi được định hướng. Yếu tố **thứ hai** ảnh hưởng đến quá trình compozit sợi là chiều dài sợi. Đây là yếu tố ảnh hưởng chính đến mức độ khó dễ khi chế tạo compozit. Sợi quá dài sẽ rất khó chế tạo và có thể gây ra tính không đồng nhất về tính chất cơ học cho compozit. **Thứ ba** là hình dáng hình học của sợi. Sợi được định nghĩa là những phần tử có chiều dài lớn trên 100 μm và dài gấp 10 lần đường kính. Hình dáng hình học của nó có thể là hình trụ hoặc tang trống. Thiết diện ngang có thể là hình tròn, elip, lục lăng hoặc hình vành khuyên (sợi rỗng). Yếu tố **cuối cùng** ảnh hưởng đến quá trình compozit là thành phần của compozit. Thành phần hóa học có ảnh hưởng đến các thuộc tính mà độ bền là thuộc tính quan trọng nhất của vật liệu. Người ta ít quan tâm đến độ bền nói chung của sợi mà quan tâm nhiều đến độ bền riêng, tức là độ bền tính cho 1 đơn vị trọng lượng. Điều này có nhiều ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong việc ứng dụng compozit ở ngành hàng không vũ trụ, ngành ô tô, ở đó việc tiết kiệm trọng lượng là yêu cầu tối thượng.

Thông thường sợi được gia công có đường kính vài μm . Có thể sử dụng trực tiếp và cũng có thể tết các sợi lại thành sợi to hơn hoặc thành một mớ để sử dụng. Từ sợi cũng có thể chế tạo thành “mat” dùng trong compozit. Mat gồm các sợi liên tục hoặc gián đoạn phân bố hỗn loạn trong một mặt phẳng. Các sợi được giữ với nhau nhờ chất liên kết hoà tan hoặc không hoà tan trong nhựa. Tính phân bố hỗn loạn của các sợi làm cho mat có tính đẳng hướng trong mặt phẳng của nó. Mat sợi dài có thể chịu biến dạng theo tất cả các phương nên được sử dụng nhiều trong dúc áp lực các chi tiết có hình dáng phức tạp.

+ Sợi thủy tinh là vật liệu tăng cường phổ thông nhất vì nó kết hợp một cách tuyệt vời các tính chất cơ học, tính chất điện môi tính ổn định nhiệt và đặc biệt là giá thành khá thấp. Có năm loại sợi thủy tinh thương phẩm đang lưu hành trên thị trường. Chúng khác nhau cơ bản về thành phần các loại oxyt cấu tạo nên thủy tinh, như SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; ZnO_2 ... Thông thường sợi thủy tinh có thể chịu đựng được nhiệt độ khoảng $1200 \div 1250^\circ\text{C}$.

+ Sợi cacbon là loại sợi chịu va đập nhiệt rất tốt và có bền riêng rất cao. Có hai loại sợi cacbon, sợi cacbon trên cơ sở PAN và sợi cacbon trên cơ sở dầu hắc ín. Sợi cacbon trên cơ sở PAN được chế tạo bằng cách nhiệt phân polyacrylonitril (PAN) như mô tả trên hình

10.4 dưới đây. PAN được polyme hóa và sợi được kéo ra từ vật liệu đã polyme hóa này. Sợi PAN sau đó được đem đi nhiệt phân để khử hydro và hình thành cấu trúc vòng benzen. Sợi trên cơ sở hắc ín cũng được sản xuất bằng một quá trình nhiệt phân tương tự từ những sợi tiền chất (precursor) mà trong trường hợp này chính là dầu hắc ín. Dầu hắc ín thực chất là loại vật liệu tinh thể dạng lỏng mà hay gọi là dầu trung gian bao gồm hỗn hợp phức tạp của hàng ngàn đoạn hydrocacbon và các phân tử khác vòng. Đó là những sản phẩm còn dư lại của nguyên công tinh luyện dầu mỏ. Sợi này có tính chất rất ưu việt, độ bền kéo $2000 \div 5000$ MPa, modun đàn hồi $300 \div 600$ GPa, độ chịu nhiệt cực cao, khoảng 1500°C . Đây là loại sợi được dùng trong chi tiết kết cấu, đĩa phanh, chi tiết chịu nhiệt...



Hình 10.4. Nhiệt phân nhựa polyacrylonitril để chế tạo sợi cacbon.

+ Sợi polyamit, thí dụ sợi kevlar, là loại sợi có tính chất cơ học riêng rất tuyệt vời và dùng ở nơi có tính dẻo dai cao như dây thừng, vải chống đạn. Vật liệu này có tính chất cơ học xấp xỉ với sợi cacbon, giá thành lại rẻ hơn. Nhược điểm của sợi này là liên kết với nhựa không tốt làm cho độ bền nén, uốn dọc khá thấp, nhạy cảm với biến dạng cắt giữa các lớp. Thường dùng trong các chi tiết chịu phóng xạ, chịu nhiệt, dụng cụ thể thao...

+ Sợi gốm: Sợi gốm thể hiện tính chịu nhiệt tốt hơn sợi thủy tinh và thích hợp làm vật liệu tăng cường trong composit kết cấu nhiệt độ cao. Có nhiều loại sợi gốm oxyt thương phẩm sẵn có như: các loại sợi chịu nhiệt như Bo, sợi B_4C , sợi SiC , sợi Si_3N_4 . Việc sản xuất các loại sợi này rất độc hại, thí dụ, sợi Si_3N_4 được sản xuất từ các tiền chất polyme như polysilazane (Si-N), polycacbosilan (Si-CH_2); sợi oxyt đơn Al_2O_3 , ZrO_2 . Ngày nay đã sản xuất nhiều loại sợi gốm khác có những tính chất rất ưu việt như sợi SiNC (cacbua nitrit silic), SiTiC (cacbua titanit silic), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (aluminosilicat hay), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ (borosilicoaluminat).

+ Các loại sợi khác:

- Sợi tổng hợp ổn định nhiệt, như sợi Kermel, sợi Normex, sợi Kynol, sợi Apyeil;
- Sợi gốc thực vật như sợi gỗ, dứa, gai, dây;
- Sợi gốc khoáng vật như sợi amiăng, sợi silic;

- Sợi tổng hợp như sợi polyeste, sợi polyamit;
- Sợi kim loại như sợi đồng, sợi nhôm, sợi sắt.

b. Cốt dạng vải

Sợi dệt thành vải. Trong công nghệ dệt có hai khái niệm:

- Phương cơ bản hay còn gọi là phương dọc. Tập hợp tất cả các sợi song song phân bố dọc theo chiều dài của tấm vải.

- Phương ngang. Tất cả các sợi bắt ngang qua sợi dọc.

Tuỳ theo cách sắp xếp giữa sợi dọc và sợi ngang mà có các loại vải khác nhau, thí dụ nhấc một đề một hoặc nhấc hai đề bốn... Ngoài loại vải thông thường mà ta thường gặp như lụa trơn, satin, vân chéo... trong công nghiệp còn có loại vải modul cao. Cấu tạo của vải này, hai lớp sợi dệt chồng lên nhau mà không cần bắt chéo các sợi theo bất kỳ kiểu nào, nhưng chúng được giữ lại với nhau thành tấm nhờ các sợi khác nhỏ mịn hơn, các sợi nhỏ mịn này thực chất không tham gia vào việc cải thiện cơ tính của vải. Vì sợi dọc và sợi ngang không bắt chéo nhau nên không có hiệu ứng cắt giữa chúng, vải có cơ tính cao nhưng giá thành đắt.

c. Cốt dạng hạt

Compozit hạt bao gồm nhiều loại vật liệu, từ xi măng tăng cứng bằng tổ hợp các loại đá cho đến hỗn hợp các hạt gốm trong nền kim loại, gọi là vật liệu cơ kim. Tuy nhiên, trong tất cả các trường hợp, compozit hạt có chứa cốt hạt có kích thước đều nhau về mọi phương (gần giống hình cầu) và tất cả các pha trong compozit đều phải chịu một phần tải trọng tác dụng. Tỷ lệ cấu tử hạt trong trường hợp này chiếm từ vài phần trăm đến 70%. Một loại compozit hạt rất quan trọng đó là hợp kim biến cứng bằng pha phân tán. Compozit này bao gồm những hạt cứng phân tán trên nền kim loại mềm. Thành phần hạt ít khi vượt quá 3% theo thể tích, các hạt có kích thước rất nhỏ, nhỏ hơn μm . Đặc tính của hạt khống chế các thuộc tính của hợp kim và khoảng cách giữa các hạt khoảng $0,2 \div 0,3 \mu\text{m}$ sẽ đảm bảo cho hợp kim có tính chất tuyệt vời. Thông thường hay sử dụng các loại oxyt chịu nhiệt và các hợp chất phi kim, thí dụ, AlFe_3 cũng được dùng trong compozit. Compozit biến cứng bằng pha phân tán có thể chế tạo bằng nhiều cách. Thí dụ, oxy hóa các bột kim loại siêu mịn, hoặc các hạt oxyt kim loại bị chìm trong nền kim loại. Những kim loại có tầm quan trọng về mặt thương mại để chế tạo compozit biến cứng bằng hạt phân tán là nhôm, niken và vonfram.

Vật liệu cơ kim (cermet) là compozit hạt, tương tự như hợp kim biến cứng bằng pha phân tán nhưng lại có những hạt gốm (cer-) lớn hơn được chìm trong nền kim loại (-met). Các hạt chịu nhiệt có thể lẫn các loại oxyt như Al_2O_3 ; MgO ; ThO_2 hoặc các loại cacbit như TiC ; WC ; Cr_3C_2 . Vật liệu cơ kim được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột truyền thống, tuy

vậy, đôi khi phải cho thêm vật liệu dính kết để tăng cường sự dính kết giữa hạt gốm và kim loại nền.

Cuối cùng là những compozit chất dính nhựa hoặc chất dính kim loại cũng được coi là compozit hạt. Compozit chất dính kim loại bao gồm các chi tiết kết cấu, chi tiết tiếp điểm điện, dụng cụ cắt và vật liệu từ và được chế tạo từ những hạt kim loại hoặc hạt gốm như WC; TiC, W hoặc Mo phân bố trong nền kim loại bằng phương pháp luyện kim bột truyền thống hoặc bằng phương pháp đúc. Compozit chất dính nhựa được tạo thành từ những hạt như bột silica, bột gỗ, bột mica hoặc bi thủy tinh được phân bố đều trong nền nhựa phenol-formaldehyt, epoxy, polyeste...

Người ta có thể dùng hạt để làm vật liệu tăng cường trong compozit. Hạt này có thể là hạt hình cầu hoặc không cầu. Hạt hình cầu hay còn gọi là vi bi có tác dụng tránh được tập trung ứng suất, làm giảm độ nhạy cảm của nhựa với vết nứt. Vi bi có thể đặc, có thể rỗng, đường kính khoảng $10 \div 150 \mu\text{m}$. Vi bi chế tạo từ thủy tinh, cacbon, nhựa phenol... Vi bi rỗng làm tăng modun riêng của nhựa, tăng khả năng chịu nén của compozit. Loại hạt không cầu thường là mica dạng vảy. Mica được trộn với nhựa để chế tạo các thiết bị điện, điện tử.

10.2.3. Vùng chuyển tiếp trong compozit

Vùng trung gian là vùng tiếp xúc giữa cốt và nền và nó thường là yếu tố có tính quyết định đến các trính chất cơ học và các thuộc tính khác nữa của compozit. Vùng trung gian chính là nơi chuyển tải trọng từ nền sang cốt nên tác động đầu tiên của nó chính là tác động đến độ bền. Có nhiều yếu tố tác động đến thành phần và thể tích của vùng chuyển tiếp. **Đầu tiên** chính là tính thấm ướt, tức là pha nền ở trạng thái lỏng phải dễ dàng thấm ướt pha tăng cường trước khi đóng rắn. Tính thấm ướt được đánh giá thông qua góc thấm ướt mà đã hằng quan biết trong các sách giáo khoa. Trong công nghệ vật liệu compozit, người ta luôn mong muốn góc thấm ướt giữa nền và cốt càng nhỏ càng tốt để cho sự tương tác giữa nền và cốt xảy ra thuận lợi. Nhưng thực tế không phải lúc nào cũng có liên kết nền - cốt lý tưởng do bản chất hóa lý của các vật liệu rất khác nhau. Trong trường hợp này, cần phải thêm chất thấm ướt để cải thiện khả năng thấm ướt cốt - nền. **Yếu tố** quan trọng khác quyết định việc hình thành vùng trung gian là khả năng tương tác giữa các phần tử trong compozit thông qua các phản ứng hóa học trực tiếp hoặc thông qua quá trình khuếch tán lâu dài từ pha này sang pha khác.

Mặc dù người ta nhấn mạnh sự tương tác thích hợp giữa nền - cốt và sự hình thành các hợp chất giữa chúng, nhưng giữa các pha cơ bản có sự tương tác tương đối yếu lại là thuận lợi trong một vài trường hợp đặc biệt. Điều này rất hiện thực trong compozit gốm - gốm vì trong đó cả hai pha đều rất giòn, chỉ có cách chuyển một chút tính dẻo cho compozit là chấp nhận được để pha trung gian yếu dẫn đi một cách nhẹ nhàng, có nghĩa là, các sợi được dịch chuyển khỏi nền theo một cách đã được điều khiển và tương đối linh động.

10.2.4. Các chất phụ gia

Là những vật liệu nhằm cải thiện một số tính chất của compozit như:

- Tính dẫn điện, dẫn nhiệt: thường dùng bột, sợi hoặc vảy kim loại như Fe, Cu, Al... hoặc vi bi trắng kim loại.
- Bôi trơn khi đỡ khuôn.
- Tạo màu.
- Chống co ngót.

10.3. TÍNH CHẤT BỀN CỦA COMPOZIT

Để đơn giản hoá bài toán, dùng mẫu compozit sợi một chiều phân bố song song với chiều lực tác dụng và sự liên kết nền - cốt đã hoàn hảo. Quá trình biến dạng của compozit theo định luật Hooke:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{21} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{vmatrix} \quad (10-1)$$

$$S_{11} = \frac{1}{E_x} \quad S_{22} = \frac{1}{E_y}$$
$$S_{33} = \frac{1}{G_{xy}} \quad S_{12} = S_{21} = -\frac{\nu_{xy}}{E_x} = -\frac{\nu_{yx}}{E_y}$$

Trong đó: E_x - modun đàn hồi của compozit theo phương sợi cốt; E_y - modun đàn hồi của compozit theo phương vuông góc với sợi cốt; G_{xy} - modun trượt theo hệ trục xy; ν_{xy} - hệ số Poisson theo chiều Ox (song song với cốt sợi); ν_{yx} - hệ số Poisson theo chiều Oy.

Phân tích cơ tính vì mô mối liên hệ giữa lực P tác dụng lên cốt và nền:

$$P^K = P^N + P^S \quad (10-2)$$

Trong đó các chỉ số: K - compozit; N - nền; S - sợi.

Giả thiết sợi dài liên tục và liên kết nền/cốt là lý tưởng ta có:

$$\begin{aligned} \sigma_b^K &= \sigma_b^S \cdot V_S = \sigma_b^N (1 - V_S) \\ E^K &= E^S \cdot V_S + E^N (1 - V_S) \\ \frac{P^S}{P^N} &= \frac{E^S V_S}{E^N V_N} \end{aligned} \quad (10-3)$$

Từ biểu thức (10-3) cho thấy, để nâng cao hiệu quả sử dụng sợi cốt cần đảm bảo E^S phải lớn hơn E^N và tỷ lệ phần trăm thể tích cốt sợi V_S phải thoả mãn sao cho P^S lớn nhất có

thể được. Giá trị V_s có thể đạt giá trị cực đại 0,91 trong trường hợp sợi cốt có dạng trụ. Khi V_s nhỏ hơn giá trị trên tức là đã xuất hiện lỗ hổng giữa nền và cốt, độ bền của composit giảm nhiều.

Kích thước hình học của sợi (chiều dài l và đường kính d) cũng có ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả hoá bền của nó trong composit. Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng, khi có quan hệ:

$$\frac{l_s}{d_s} > 15 \frac{l_s^{th}}{d_s} = \frac{\sigma_b^{smax}}{2\tau} \quad (10-4)$$

thì sợi cốt phát huy rất tốt vai trò hoá bền trong nền.

Trong đó: τ - giới hạn bền cắt trên biên giới nền / cốt.

Từ (10-4) cho thấy rằng, khi σ_b^s không đổi, ứng suất τ càng lớn khi độ dài tới hạn l_s^{th} càng nhỏ. Điều này cho thấy tầm quan trọng của yếu tố công nghệ đảm bảo để nâng cao độ bền liên kết nền / cốt.

10.4. COMPOZIT NỀN NHỰA

Các loại nhựa như epoxy, phenolformaldehyt, polyeste... đều có tính thấm ướt tốt đối với vật liệu tăng cường dạng hữu cơ, bởi vậy công đoạn trộn nhựa với cốt rất thuận lợi và đơn giản. Riêng đối với cốt là vật liệu vô cơ, thí dụ như các loại sợi gốm, có tính thấm ướt rất kém nên trước khi trộn phải có công đoạn bọc hoặc thấm nền lên trên cốt.

Đối với cốt dạng vải, có nhiều cách để chế tạo bán thành phẩm. Thí dụ, nhúng tấm vải vào thùng nhựa rồi xếp thành từng lớp và tiến hành ép, hoặc trải từng lớp vải vào lòng khuôn rồi phun hoặc quét nhựa, lại trải vải, lại quét nhựa... Lập lại quy trình như vậy cho đến khi đạt chiều dày yêu cầu.

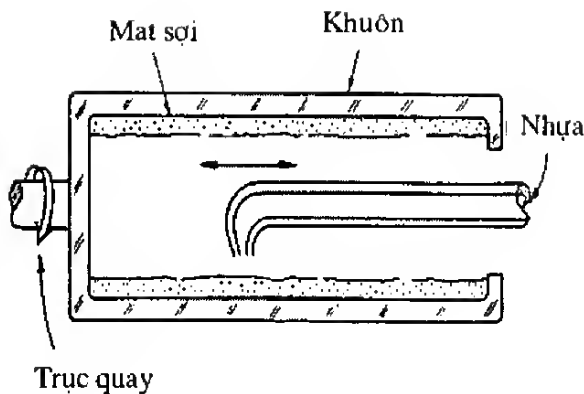
Đối với composit nền nhựa có một số phương pháp tạo hình sản phẩm như sau.

a. Đúc ly tâm (hình 10.5)

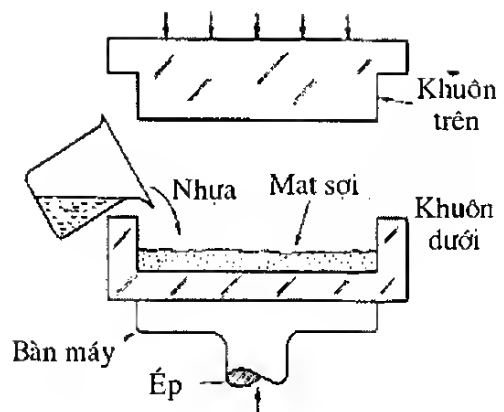
Đổ chất tăng cường và hỗn hợp nhựa lên trên bề mặt của khuôn ly tâm đang quay với tốc độ cao. Máng đổ vật liệu có thể dịch chuyển qua lại để làm đồng đều các hạt vật liệu. Lực ly tâm vừa làm cho các hạt liên kết với nhau, vừa làm thoát ẩm cho vật liệu. Thổi không khí nóng vào bề mặt để thúc đẩy quá trình đông rắn của nhựa và ngăn ngừa nhựa chảy thấm thấu.

b. Ép nguội (hình 10.6)

Cắt nhỏ chất tăng cường rồi đổ vào khuôn. Tiếp theo đổ nhựa đông rắn nguội vào và tiến hành ép. Trong quá trình ép, nhựa sẽ thay thế chỗ của không khí và thấm vào xung quanh vật liệu tăng cường. Nhiệt lượng toả ra trong quá trình đông rắn cùng với năng lượng của áp lực sẽ là tác nhân làm cho nhựa đông rắn.



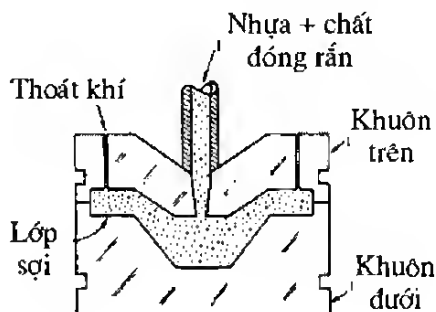
Hình 10.5. Đúc ly tâm.



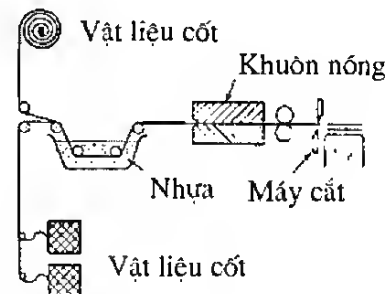
Hình 10.6. Ép nguội.

c. Đúc phun (hình 10.7)

Đặt các lớp vải giữa hai nửa khuôn rồi ép đùn nhựa vào giữa các lớp đó. Nhựa sẽ thấm vào cốt vải. Tỷ lệ vật liệu cốt có thể cao nên chi tiết có cơ tính cao. Phương pháp này dùng để chế tạo chi tiết có hình dạng phức tạp.



Hình 10.7. Đúc phun.



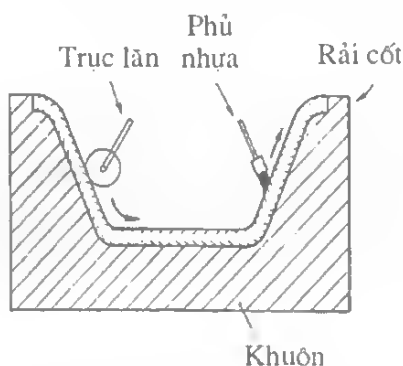
Hình 10.8. Đúc kéo định hình.

d. Đúc kéo định hình (hình 10.8)

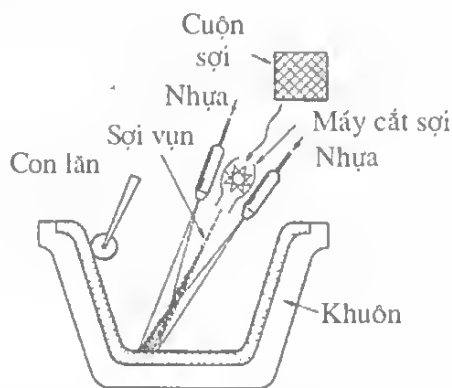
Sợi hoặc bán thành phẩm đã tẩm nhựa được kéo qua hàng loạt khuôn có hình dáng khác nhau để tạo hình. Khuôn cuối cùng có lỗ hình chính xác và được nung nóng để đông rắn nhựa. Hình dạng của sản phẩm phụ thuộc vào hình dạng lỗ hình của khuôn. Có thể cắt sản phẩm thành từng đoạn hoặc kéo dài hoặc cuộn lại theo tang trống.

e. Đúc lăn tay (hình 10.9)

Phủ một lớp màng mỏng lên trên bề mặt khuôn. Rải lên đó một lớp cốt sợi, dùng chổi sơn hoặc chổi lăn phết lên lớp cốt đó một lớp nền, rồi lại rải một lớp cốt sợi, cứ làm như vậy theo từng lớp một cho đến khi đạt chiều dày yêu cầu thì dừng lại.



Hình 10.9. Đúc lăn tay.



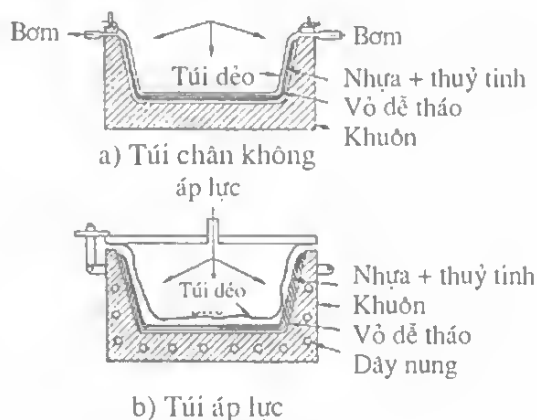
Hình 10.10. Đúc bắn đồng thời.

f. Đúc bắn đồng thời (hình 10.10)

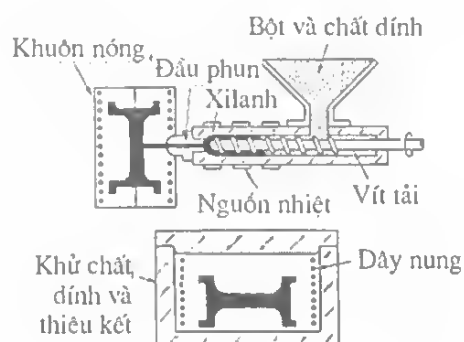
Sợi được cắt vụn và phun lên bề mặt khuôn đồng thời với nhựa, dùng con lăn chà lên bề mặt vừa được phun, tạo độ nhẵn và đồng đều chiều dày của chi tiết. Phương pháp này không thể dùng sợi dài được nên chất lượng chi tiết không cao.

g. Đúc chân không và túi áp lực

Trước hết tạo lớp lót, rải cốt vải rồi đổ nhựa lên trên. Hút chân không hoặc đưa khí nén vào túi. Áp suất tác động lên màng dẻo, màng dẻo dẹt sát lên bề mặt sản phẩm làm cho nhựa trải đều và đẩy không khí ra khỏi nhựa.



Hình 10.11. a- Đúc hút chân không;
b- Đúc túi áp lực.



Hình 10.12. Đúc ép dùn.

h. Đúc ép dùn (hình 10.12)

Vật liệu cốt và hạt nhựa hoặc mat đã tẩm thấm được dùn vào khuôn đã nung nóng qua

hệ thống xanh trực vít. Cũng có thể dùng nhựa dạng lỏng và phun vào khuôn nóng nhờ áp lực cao. Phương pháp này có năng suất cao và dùng phổ biến cho nhựa nhiệt dẻo.

10.5. COMPOZIT NỀN KIM LOẠI

Trong vật liệu tổ hợp nền kim loại, thường dùng nhiều trong kỹ thuật là vật liệu tổ hợp nền kim loại màu do những tính chất ưu việt mà các kim loại đen không có được, thí dụ như: nhẹ, bền ở nhiệt độ cao, chịu mài mòn tốt... nhưng công nghệ chế tạo lại đơn giản hơn. Trong giáo trình này chỉ trình bày một vài loại vật liệu tổ hợp nền kim loại điển hình như nền nhôm, nền đồng.

10.5.1. Compozit nền nhôm cốt hạt

Nhôm là kim loại nhẹ và có nhiệt độ nóng chảy không cao, 660°C . Nhôm và hợp kim của nó đã và đang trở thành vật liệu nền có nhiều triển vọng để chế tạo các chi tiết composit kết cấu nhẹ nhưng có độ bền riêng cao, đặc biệt trong ngành hàng không, vũ trụ. Có nhiều công trình công bố về kết quả nghiên cứu các composit nền nhôm cốt hạt như SiO_2 , SiC , BN... Nhưng trong kỹ thuật đang sử dụng rộng rãi composit nền nhôm cốt hạt Al_2O_3 . Composit loại này còn có tên là SAP.

a. Compozit nền nhôm cốt hạt Al_2O_3

Nguyên lý chế tạo loại vật liệu này là ép bột nhôm đã oxy hoá một phần để tạo hình, sau đó đem thiêu kết ở nhiệt độ xác định. Để tạo các vật liệu thành phần, đem nghiền nhôm thành hạt bột có dạng vảy, chiều dày xấp xỉ $1\text{ }\mu\text{m}$ rồi tiến hành oxy hoá để có lớp màng Al_2O_3 bao bọc bên ngoài hạt với chiều dày cỡ $0,01 \div 0,1\text{ }\mu\text{m}$. Tổ chức cuối cùng của SAP là các hạt Al_2O_3 nhỏ mịn phân bố đều trên nền nhôm. Tăng hàm lượng Al_2O_3 sẽ làm tăng độ bền ở cả nhiệt độ thường và cả ở nhiệt độ cao, tăng độ cứng nhưng độ dẻo lại giảm đi.

Bảng 10.2. Thành phần và tính chất của vật liệu SAP

Vật liệu	Al_2O_3 , %	σ_b , MPa	$\sigma_b/(\rho g)$, km	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ , %	E, GPa	$E/(\rho g)$, $\cdot 10^3\text{ km}$
SAP-1	6 ÷ 8	300	11	220	7	67	2,7
SAP-2	9 ÷ 12	350	13	280	5	71	2,6
SAP-3	13 ÷ 17	400	15	320	3	76	2,8
SAP-4	18 ÷ 22	450	17	370	1,5	80	2,9

Vật liệu SAP có thể chịu được gia công biến dạng, gia công cắt gọt và hàn. Từ vật liệu này, đem chế tạo các bán thành phẩm dạng tấm, dạng ống, phôi dập và các chi tiết làm việc ở nhiệt độ khoảng $300 \div 500^{\circ}\text{C}$ nhưng đòi hỏi độ bền riêng lớn, ổn định chống ăn mòn cao, thí dụ, piston, cánh máy nén, cánh tuabin, các bình ngưng...

b. Compozit nền nhôm cốt hạt (SiC, NB, TiC)

Hạt SiC rất khó phân bố đều trong hợp kim nhôm lỏng do sự khác biệt về tỷ trọng và sức căng bề mặt giữa hai loại vật liệu trên. Phương pháp truyền thống để đưa hạt SiC vào nhôm lỏng là khuấy trộn cơ học trong thời gian $4 \div 5$ giờ. Thiết bị khuấy là máy ép trục vít hoặc máy khuấy có cánh khuấy vừa có tác dụng khuấy vừa có tác dụng tạo xoáy trong bể kim loại.

Phương pháp thứ hai để đưa hạt SiC vào nhôm lỏng là dùng cách thấm hoặc bọc một lớp nhôm mỏng lên trên các hạt SiC bằng công nghệ bốc hơi chân không hoặc công nghệ thấm. Các hạt SiC sau khi đã được bọc sẽ được nấu luyện cùng với vật liệu nền để chế tạo thành các chi tiết.

10.5.2. Compozit nền nhôm cốt sợi

Chất lượng của composit hoàn toàn phụ thuộc vào tính chất liên kết giữa vật liệu nền và cốt sợi. Để đảm bảo được độ bền liên kết này, thường sử dụng các quá trình sau đây:

- Quá trình pha rắn. Dùng phương pháp hàn khuếch tán dưới áp lực, hàn nổ hoặc gia công áp lực, ép và sau đó là thiêu kết.

- Quá trình pha lỏng. Thực chất đây là quá trình tẩm cốt. Trước khi tẩm, các sợi cốt được sắp xếp theo một trật tự đã thiết kế từ trước. Quá trình tẩm cốt có thể tiến hành dưới áp lực, trong chân không hoặc phối hợp cả hai.

- Quá trình pha khí. Tạo một lớp mỏng phủ lên sợi cốt để tránh sự phá hủy cốt khi nền và cốt tương tác với nhau. Quá trình này có năng suất thấp nên việc sử dụng bị hạn chế.

- Quá trình bốc hơi hoặc ngưng tụ chân không. Sử dụng plasma trong công nghệ PVD để hình thành một lớp phủ mạ bền chắc lên trên sợi cốt.

- Quá trình điện hoá. Nguyên lý của phương pháp này chính là hiện tượng mạ điện, tức là tạo ra một quá trình lắng tụ vật liệu nền trên sợi cốt. Quá trình xảy ra ở nhiệt độ thấp, không có áp lực do vậy chất lượng liên kết khá cao.

- Quá trình hoá học. Dùng để tạo ra lớp phủ trên sợi cốt không dẫn điện tức là tạo ra quá trình hoàn nguyên ion kim loại trên bề mặt sợi cốt.

Trong kỹ thuật hiện đang dùng phổ biến ba loại sợi cho composit nền nhôm, đó là sợi thép, sợi bo và sợi cacbon.

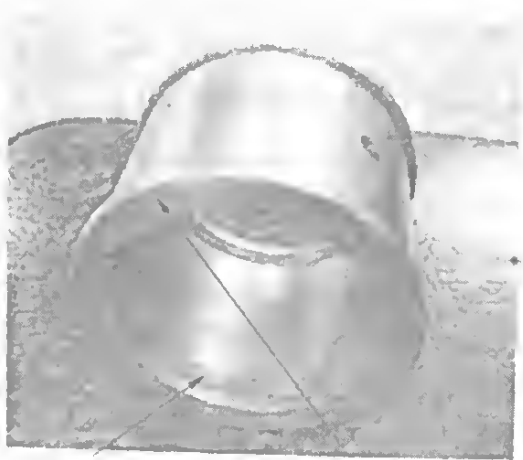
Với sợi thép thì công nghệ phổ biến là cán nóng. Nhiệt độ cán, phương cán và mức độ biến dạng hoàn toàn phụ thuộc vào vật liệu làm cốt sợi. Phương cán cần chọn sao cho không được gây hiện tượng xô lệch sợi hoặc đứt sợi cốt. Nhiệt độ cán khoảng $380 \div 450^{\circ}\text{C}$ tùy thuộc vào vật liệu sợi.

Khi chế tạo composit sợi bo cần hạn chế đến mức tối thiểu sự tương tác giữa nền và cốt. Muốn vậy cần phải bọc xung quanh sợi bo bởi một lớp mỏng nitrit bor hoặc cacbua silic.

Với sợi cacbon thì công nghệ chế tạo phức tạp hơn nhiều do ở nhiệt độ cao, sợi cacbon tác dụng rất mạnh với nền nhôm. Để khắc phục hiện tượng trên, có thể dùng biện pháp kéo nhanh sợi cacbon qua bể nhôm lỏng. Trong quá trình chế tạo, mức độ graphit hoá có ảnh hưởng rất mạnh đến các chỉ tiêu cơ tính của vật liệu, nên độ bền, môđun đàn hồi của composit nền nhôm sợi cacbon có giá trị dao động trong một khoảng rộng. Thí dụ, vật liệu có $(18 \div 53)\%$ thể tích sợi cacbon sẽ có độ bền từ $400 \div 1000$ MPa, môđun đàn hồi $E = (116 \div 168) \cdot 10^3$ MPa.

10.5.3. Composit nền đồng hạt thép

Giữa đồng và thép dễ hình thành liên kết bền nên loại vật liệu này đang được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu chịu mài mòn. Chất lượng của vật liệu phụ thuộc vào liên kết cốt-nền và sự phân bố đồng đều của vật liệu cốt trên nền trong khi trọng lượng riêng của đồng và thép khác nhau khá lớn. Để đưa các hạt thép vào nền đồng có thể dùng phương pháp đúc huyền phù hoặc tạo một bộ “khung” treo lơ lửng các hạt thép trong khuôn rồi rót đồng lỏng có nhiệt độ thích hợp vào khuôn sao cho các hạt bi thép không bị lắng xuống phía dưới của khuôn. Chất lượng sản phẩm phụ thuộc vào: nhiệt độ và tốc độ rót, vật liệu và chiều dày thành khuôn, khung giữ các viên bi thép trong khuôn.



Hình 10.13. Bạc đỡ composit nền đồng- hạt thép.

10.6. COMPOZIT NỀN GỐM

10.6.1. Khái niệm

Vật liệu tổ hợp nền gốm (Ceramic Matrix Composit, CMC) đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi nhằm khắc phục những nhược điểm của vật liệu gốm từ đá nguyên khối, đó là tính giòn cố hữu và khả năng ứng dụng hạn chế của vật liệu đá nguyên khối. Vật liệu tổ hợp nền gốm thường dùng để chế tạo các chi tiết làm việc trong môi trường rất khắc nghiệt như: động cơ tên lửa và động cơ phản lực; động cơ khí trong nhà máy năng lượng; vỏ cách nhiệt của tàu không gian; lớp lót đầu tiên của buồng phản ứng nấu chảy; cánh máy bay, lò nhiệt luyện... Đây là môi trường làm việc có nhiệt độ rất cao nhưng rất khó làm nguội bằng chất lỏng thông thường. Mặt khác, khi thay thế các siêu hợp kim bằng vật liệu gốm tổ hợp còn tiết kiệm được khá nhiều trọng lượng, điều vô cùng quan trọng đối với ngành hàng không vũ trụ.

Trong compozit nền gốm, vật liệu cốt có thể là cốt dạng không liên tục kiểu hạt, sợi ngắn hoặc lát vụn. Cũng có thể dùng cốt liên tục dạng sợi. Trong trường hợp cốt dán đoạn, việc tăng độ bền và độ dai va đập chỉ có thể tăng đến một giới hạn nào đó nhưng vẫn đủ để sử dụng. Một thí dụ compozit nền gốm cốt sợi vụn dùng trong lĩnh vực dụng cụ cắt là compozit SiC/Si₃N₄, trong đó SiC là pha tăng cường còn Si₃N₄ đóng vai trò vật liệu nền.

Compozit nền gốm không oxyt

Khi xem xét các loại sợi về mặt trơn nhẵn, độ bền, tính chịu nhiệt và mật độ thì sợi không oxyt là loại sợi được sử dụng rộng rãi hơn cả, thí dụ sợi cacbon hay sợi SiC. Sợi cacbon có đặc tính là rẻ tiền hơn các loại sợi khác và nó cũng được sử dụng để làm cốt trong compozit nền polime. Để tránh vấn đề lai tạo lẫn nhau thường xảy ra mãnh liệt ở nhiệt độ cao, các sợi không oxyt này được đùn vào nền không oxyt. Đầu tiên là compozit cacbon/carbon được sản xuất và dùng trong động cơ phản lực và lớp vỏ phủ cửa phun nhiên liệu. Đó là những chi tiết phải làm việc trong điều kiện rất ngặt nghèo nhưng tuổi thọ lại rất ngắn. Tiếp theo là compozit C/SiC và SiC/SiC được nghiên cứu để nâng cao tính chống oxy hoá của vật liệu và qua đó là nâng cao tuổi thọ của chi tiết trong môi trường oxy hoá. Nitrit silic cũng được dùng làm vật liệu nền trong compozit tuy rằng, ở nhiệt độ cao nó kém ổn định hơn so với SiC.

Compozit nền gốm oxyt là sự lựa chọn tốt hơn cả trên quan điểm nhiệt động học của các chi tiết làm việc trong môi trường oxy hoá. Đáng tiếc, các sợi oxyt mặc dù có tính chịu nhiệt khá tốt nhưng khi làm việc ở nhiệt độ cao, các hạt trong tổ chức của sợi oxyt sẽ lớn lên, điều này làm cho độ bền của vật liệu giảm đi. Ở nhiệt độ cao, sợi oxyt còn thể hiện có độ bền rào khá thấp nhưng lại có mật độ lớn hơn mật độ sợi cacbon.

Công nghệ chế tạo compozit nền gốm

Vấn đề quan trọng trong công nghệ chế tạo compozit nền gốm là làm thế nào để tạo liên kết bền giữa cốt và nền và là thế nào để phân bố đều pha tăng cường trên nền gốm bởi vì bản chất của 2 cấu tử cốt và nền thường rất khác nhau. Vấn đề xử lý pha tăng cường để tạo ra liên kết cốt-nền là vô cùng quan trọng. Có hai cách xử lý.

a. Xử lý bằng pha khí

Xử lý bằng pha khí hay còn gọi là phương pháp thẩm hơi hoá học (Chemical Vapor Infiltration CVI). Nội dung của phương pháp là, bọc lên pha tăng cường một lớp mỏng vật liệu nền bằng phương pháp lắng đọng từ một tiền chất là pha khí, thí dụ hydrocacbon đối với vật liệu cacbon hoặc hỗn hợp metyltrichloroxylan và khí hydro cho SiC. Việc bọc sợi bằng vật liệu nền hoặc tương tự nền nhằm để khống chế liên kết cốt - nền và tăng cường độ bền cơ học của compozit. Các lớp vật liệu như pyrocacbon (PyC), nitrit cacbon hoặc (PyC-SiC) và (BN-PyC)_n với chiều dày khoảng 0,1 + 1,0 μm có cấu trúc lớp tinh thể (PyC, BN) hoặc cấu trúc nhiều lớp, là những hợp chất liên kết cốt-nền thông dụng nhất cho compozit nền gốm không oxyt.

Công nghệ CVI đã trải qua nhiều phiên bản. Phiên bản đầu tiên và cũng là phổ biến nhất là CVI đẳng nhiệt hoặc đẳng áp. Quá trình này xảy ra rất chậm chạp do quá trình chuyển chất trong vật liệu xảy ra chủ yếu là cơ chế khuếch tán và trong vật liệu vẫn còn có lỗ xốp và mật độ không đồng đều. Công nghệ này thích hợp cho việc chế tạo các chi tiết dạng mỏng. Để làm tăng tốc độ lắng đọng và do đó là giảm thời gian của quá trình, có thể tác dụng hoặc là áp lực hoặc là nhiệt độ lên tiền chất và thậm chí có thể nhúng hẳn sợi vào tiền chất có chứa nguyên tố nền ở trạng thái lỏng.

b. Xử lý bằng pha lỏng

Sợi đã được bọc lớp trung gian được nhúng vào chất nền ở dạng lỏng. Trong công nghệ thẩm chất lỏng hoạt tính (Reactive Melt Infiltration, RMI), nhờ có lực mao dẫn, sợi được thẩm một pha lỏng có phản ứng với cả pha rắn dùng để hợp nhất tiền chất tạo sợi (nền SiC-Si hình thành bằng cách thẩm silic lỏng của tiền chất tăng bền nhờ cacbon), và tác dụng cả với môi trường (nền Al_2O_3 - Al được hình thành nhờ thẩm nhôm lỏng và phản ứng hoá học với môi trường oxy hoá). Công nghệ này có thể áp dụng để chế tạo các chi tiết thành dày và tạo ra vật liệu ít lỗ xốp và dẫn nhiệt tốt.

c. Công nghệ hoá luyện và thẩm polyme

Sợi được nhúng vào tiền chất của nền dạng polyme, có nghĩa là, một loại nhựa phản ứng nhiệt hoặc hắc ín dùng cho cacbon hoặc polycarbonsilan dùng cho SiC, rồi sau đó composit sơ chế này sẽ được nung lên đến nhiệt độ thích hợp. Trong quá trình xử lý, vật liệu bị co ngót do có hiện tượng thoát khí. Hiện tượng co ngót này có thể hạn chế được bằng cách dùng tiền chất dạng cháo nhuyển hoặc dùng phương pháp ép nóng với điều kiện là nền phải đủ dẻo để không làm tổn hại đến sợi. Phương pháp thẩm pha lỏng ép nóng có thể dùng để chế tạo composit nền gốm thủy tinh.

Một thí dụ về việc chế tạo composit nền gốm mullit pha tăng cường là sợi saphia bọc ZrO_2 .

Có thể tóm tắt như sau. Chế tạo vật liệu nền bằng phản ứng thiêu kết hỗn hợp 20% SiC và 80 % SiO_2 sau khi đã tạo hình bằng phương pháp đúc đổ dưới áp suất. Cụ thể, trước hết tiến hành oxy hoá SiC ở $1250^{\circ}C$ để tạo thành cristobalit, sau đó cho phản ứng với Al_2O_3 ở nhiệt độ $1550^{\circ}C$ để tạo thành mullit. Vật liệu thu được có độ co ngót nhỏ trong quá trình thiêu kết và có thể hình thành sự liên kết giữa các sợi tăng cường mà không để lại các vết nứt do ứng suất dư. Dùng thiết bị kéo sợi để bọc ZrO_2 xung quanh sợi saphia, đồng thời tạo ra tiền chất dạng sợi. Sợi được kéo qua một bể chứa ZrO_2 dạng sol sau đó đi qua một lò nung có nhiệt độ $1200^{\circ}C$ để tạo được lớp vỏ bọc dày khoảng $0,5 + 1,0 \mu m$. Composit chứa 12% sợi được chế tạo bằng kỹ thuật thẩm dùng áp suất (the pressure filtration technique), trong kỹ thuật này, bột nhão chứa vật liệu nền được hút thẩm vào tiền chất dạng sợi bằng áp lực thấp. Sau khi sấy trong buồng có độ ẩm thích hợp, mẫu được đem đi gia công nhiệt tiếp theo để tạo ra trạng thái composit.

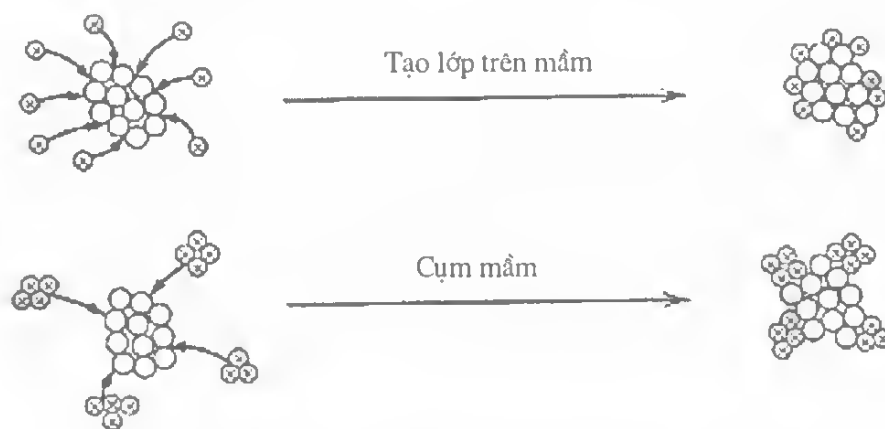
10.6.2. Công nghệ tạo hình vật liệu composit nền gốm

a. Phương pháp ép

Như đã biết, có nhiều phương pháp để bột kim loại có thể ép và thiêu kết, tạo thành sản phẩm đặc chắc và các loại bột ceramic cũng như vậy. Quy trình chế tạo ceramic cũng gồm các bước: tạo bột gốm, diên dầy khuôn, ép tạo hình, nung thiêu kết gần giống như đối với kim loại bột.

Nguyên công tạo bột, ngoài các phương pháp truyền thống còn có thể dùng phương pháp nghiền, đặc biệt là nghiền ướt nếu cần bột có độ mịn cao. Không như dung dịch hoặc huyền phù, pha rắn trong vữa nghiền có hàm lượng rất cao, 50% hoặc hơn. Hàm lượng pha rắn cao như vậy nhằm mục đích tăng cường lớp vỏ có độ nhót thích hợp trong môi trường nghiền (bi và thùng nghiền) để ngăn cản các hạt nghiền thoát ra khỏi vùng nghiền nhưng không làm triệt tiêu hoàn toàn ứng suất nghiền.

Kỹ thuật chế tạo bột áp dụng nói chung là để làm giảm hoặc loại bỏ các lỗ xóp ra khỏi vật liệu ban đầu và để tạo thành một sự phân bố kích thước hạt theo yêu cầu. Tuy nhiên, các bột khô có kích thước lớn không phải là những vật liệu ban đầu thích hợp cho các nguyên công ép bột. Loại bột này chảy không tốt và diên dầy khuôn cũng không tốt. Vật liệu khô chậm kết tụ thành hạt (powder agglomerate) thì rất thích hợp để đổ khuôn và ép. Những hạt này có thể chế tạo bằng cách ép, ép dùn, phun. Trong đó, phương pháp phun được sử dụng khá phổ biến. Thực chất của phương pháp phun tạo hạt cũng là tạo mầm và phát triển của mầm nhưng có phạm vi kích thước lớn hơn so với quá trình kết tinh. Quá trình được mô tả như trên hình 10.14.



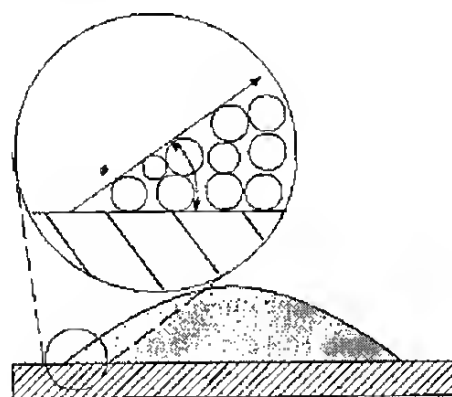
Hình 10.14. Cơ chế tạo mầm trong phương pháp phun bột.

Có thể hình dung quá trình hình thành hạt như sau. Khi khuấy bột tung lên, các phần tử sẽ quay và trượt lên nhau, các hạt mịn sẽ bay lên. Một nhân của hạt sẽ hình thành khi một giọt chất lỏng va chạm và bị hấp phụ lên trên bề mặt của một nhóm các phần tử. Lực mao

dẫn tạo thành độ bền cho mầm. Các mầm sẽ nhiều lên khi chất lỏng ít dần đi do một lớp màng mịn và bột bị rung dữ dội. Sự lớn lên của hạt bởi một quá trình gọi là *tạo lớp* sẽ xảy ra do tiếp xúc và dính bám của các hạt riêng biệt lên trên mầm. Tiếp theo, một tổ hợp các mầm nhỏ và các đoạn nhỏ cũng có thể hình thành nên một hạt. Tốc độ của mỗi cơ chế hình thành mầm phụ thuộc vào tốc độ cung cấp pha lỏng, sự hấp phụ pha lỏng lên trên hạt (cụm bột) và công nghệ trộn. Hàm lượng pha lỏng cao hơn giới hạn sẽ làm tăng kích thước hạt, làm cho kích thước hạt không đồng đều và độ xốp của hạt cũng tăng lên. Lượng chất lỏng cần thiết để tạo hạt sẽ tăng lên khi diện tích bề mặt riêng cũng tăng lên và thông thường chiếm khoảng $20 \div 36\%$ thể tích. Với lượng pha lỏng như vậy, các lỗ xốp trong hạt đã được bão hòa hoàn toàn. Hạt hình thành bằng phương pháp phun có hình dạng gần hình cầu hơn các phương pháp khác, thí dụ, nén hoặc ép đùn và thường phải sấy sơ bộ trước khi sử dụng để ép.

Sấy phun là một nguyên công khác về cơ bản so với tạo hạt bằng cách phun đã mô tả trên. Khi sấy phun, bột nhão được phun vào trong môi trường có nhiệt độ trung bình để cho một phần pha lỏng bay hơi, các hạt tạo thành có dạng gần cầu và đồng nhất hơn so với hạt tạo được từ phương pháp phun đơn giản. Sấy phun thường áp dụng để chế tạo hạt từ các bột ferit, TiO_2 , Al_2O_3 , cacbit, nitrit và gốm.

Các hạt được chế tạo từ các phương pháp trên, cần phải có thêm chất phụ để tạo hình. Tác dụng của chất phụ là để ổn định độ nhớt và làm cho hỗn hợp ceramic có những tính chất phù hợp với quá trình gia công.



Hình 10.15. Góc đổ khi xác định tính chảy của vật liệu hạt.

Tính diện đáy khuôn

Tốc độ chảy của bột vào trong khuôn thường được xác định nhờ phương pháp truyền thống là xác định khối lượng hoặc thể tích trong một đơn vị thời gian. Một phương pháp khác để xác định khả năng chảy của bột là xác định góc nghiêng mà bột hình thành khi rót bột lên một bề mặt phẳng (hình 10.15). Vật liệu có khả năng chảy tốt sẽ tạo thành một đồng phẳng có góc nghiêng rất nhỏ và ngược lại, vật liệu có tính chảy tồi sẽ hình thành đồng cao hơn và góc nghiêng lớn hơn. Các hạt đặc hình cầu có bề mặt nhẵn, đường kính 20 μm hoặc hơn sẽ cho tính chảy rất tốt.

Nén sơ bộ là nguyên công dùng áp lực làm các hạt sít chặt lại gần nhau, tạo ra một chi tiết tương đối bền vững và có tính chất và cấu trúc đặc biệt. Khi ép lần đầu tiên, áp lực lan truyền qua các hạt bột hoặc cụm hạt bột thông qua nơi tiếp xúc giữa các hạt. Tốc độ làm sít chặt ban đầu rất cao nhưng cũng rất nhanh chóng bị giảm đi khi các hạt tiếp xúc với nhau. Thí nghiệm chứng tỏ rằng, khi áp lực ép khoảng 50 MPa bắt đầu làm cho các hạt sít lại gần nhau, trong giai đoạn đầu này, không khí từ các lỗ xốp bị đùn ra ngoài và bị hút vào khe hở

giữa chày và khuôn ép. Đa số máy ép công nghiệp vận hành với áp lực dưới 100 MPa đối với ceramic kỹ thuật chất lượng cao và dưới 40 MPa đối với sứ trắng và ngói.

Quá trình làm sít chặt các hạt bột khi nén được chia làm ba giai đoạn. Trong giai đoạn một, các hạt trượt tương đối lên nhau và được tái bố trí lại khi áp lực còn thấp vì chày mới tiếp xúc với bột. Mật độ hơi tăng so với mật độ đổ đồng tại điểm này. Giai đoạn hai, bắt đầu xảy ra biến dạng các hạt trong các khe hở lân cận khi áp lực vượt quá áp lực tối hạn của hạt (P_y) và đồng thời làm giảm thể tích, kích thước của các khe hở giữa các hạt (hình 10.16). Áp lực tối hạn của hạt có liên quan hệ đến tỷ số ép, thể tích hạt (V_b) và thể tích chất dính (V_p) và độ bền của hạt σ_0 .

$$P_y = C \left(\frac{PF}{1 - PF} \right) \left(\frac{V_b}{V_p} \right) \cdot \sigma_0$$

C là hằng số xác định bằng thực nghiệm.

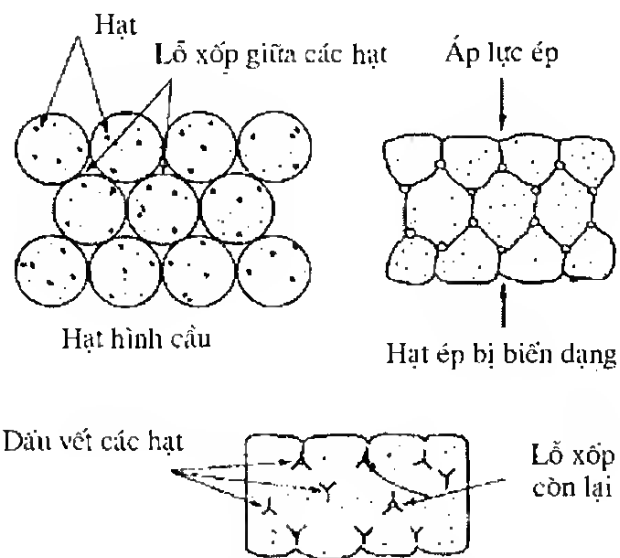
Phần lớn quá trình làm sít chặt đều xảy ra trong giai đoạn hai. Cơ chế biến dạng hạt là cơ chế sít chặt chiếm ưu thế. Mật độ nén $D_{nén}$, có thể tính gần đúng như sau:

$$D_{nén} = D_{fill} + m \log(P_a/P_y)$$

Trong đó P_a - áp lực sử dụng;
 P_y - áp lực tối hạn của hạt; D_{fill} - mật độ đổ đồng; m - hằng số ép lún phụ thuộc vào khả năng biến dạng và mức độ sít chặt của hạt. Bột chứa hạt một độ cao sẽ tạo ra mật độ nén và hệ số m tương đối thấp, nhưng việc loại tất cả các lỗ xóp giữa các hạt là rất thuận lợi khi bột có chứa hạt có mật độ hơi thấp, giá trị m nằm trong khoảng $0,07 \div 0,10$. Với mỗi loại bột có một giá trị tối ưu về mật độ hạt, mật độ đổ đồng và m. Trong giai đoạn hai, các lỗ xóp lớn và bề mặt giữa các hạt không còn tồn tại nữa. Áp lực cao sẽ làm cho các hạt bị nứt làm hạn chế quá trình sít chặt tiếp theo. Khe hở giữa các hạt lớn và các lỗ xóp lớn trong các hạt có hình dạng cái bánh rán thì vẫn tồn tại trong giai đoạn ba. Các khuyết tật này không thể loại bỏ được trong quá trình thiêu kết và gây hậu quả làm giảm tính chất cơ học của sản phẩm.

b. Đúc đổ

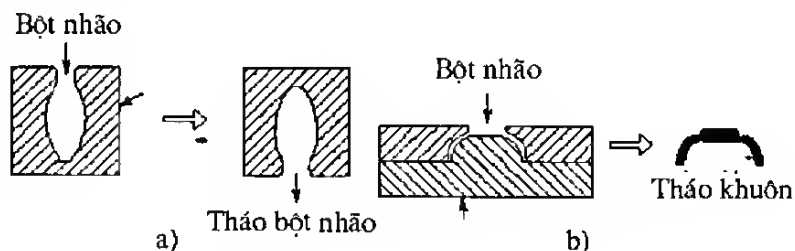
Dung dịch nước của các hạt sét mịn gọi là nước áo. Đúc đổ (slip casting) là phương pháp rót nước áo vào khuôn thường là khuôn thạch cao xóp. Do xảy ra lực hút mao dẫn của nước từ nước áo vào khuôn, các hạt trong nước áo sẽ kết tụ lại gần bề mặt khuôn và vật đúc hình thành. Các thông số trong quá trình đúc đổ bao gồm: áp lực ép, chân không, lực ly tâm.



Hình 10.16. Thay đổi hình dáng hạt và lỗ xóp khi ép vật liệu.

Có hai kiểu đúc đổ cơ bản: đúc thấm và đúc đặc (hình 10.17). Nguyên lý đúc thấm là, trước hết đổ nước áo vào đầy khuôn, chờ một thời gian vừa đủ cho một lớp hạt kết tinh, phần nước áo thừa sẽ được tháo đổ ra khỏi khuôn. Phương pháp này phù hợp cho các chi tiết rỗng ruột, thí dụ, nồi nấu kim loại hoặc ống. Đúc đặc là cách đúc đổ toàn bộ nước áo vào khuôn để tạo thành một chi tiết đặc chắc và hoàn chỉnh.

Độ nhớt thấp (< 1000 cP) là thích hợp để lọc bột nhão trước khi rót vào khuôn hoặc khi cần phải loại bỏ các bọt khí khỏi bột nhão. Mật độ, độ nhớt biểu kiến và ứng suất cắt của bột nhão cần phải đủ lớn để hạn chế hiện tượng sa lắng và kết tụ các hạt trong khi đúc. Ứng suất cắt của bột nhão τ_y có thể tính theo công thức:



Hình 10.17. Minh họa phương pháp đúc đổ.

$$\tau_y = (2/3) a (D_p - D_s) g$$

trong đó: a là đường kính hạt; D_p là mật độ sau ép; D_s là mật độ của bột nhão; g là gia tốc trọng trường. Khi bột nhão không chịu ứng suất cắt thì độ nhớt cao với tốc độ trượt thấp có thể làm chậm quá trình sa lắng của các hạt.

Bảng 10.3. Thành phần của một số bột nhão để đúc đổ

Vật liệu	Thành phần, %	
	Gốm	Oxyt nhôm
Al_2O_3		40 + 50
Silica	10 + 15	
Feldspar	10 ÷ 15	
Đất sét	15 ÷ 25	
Nước	45 + 60	50 + 60
Chất phụ chống keo tụ		
Na silicat	< 0,5	
NH_4 polyacrylat		0,5 ÷ 2,0
Na xitrat		0,0 ÷ 0,5
Chất keo tụ		
$CaCO_3$	< 0,1	
$BaCO_3$	< 0,1	
Chất dính		
Na cacboxymethylxellulo		0,0 ÷ 0,5

c. Đúc băng

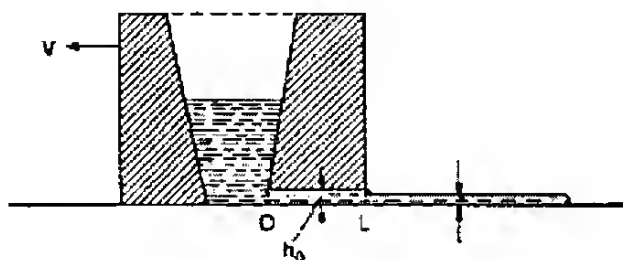
Bột ceramic dùng để đúc băng chỉ nên dùng kích thước cực đại là $1 + 5 \mu\text{m}$ và bề mặt riêng $2 + 5 \text{ m}^2/\text{g}$. Bột càng nhỏ sẽ làm cho bề mặt băng đúc càng mịn. Do những băng đúc này thường dùng để chế tạo các chi tiết điện tử nên độ đồng nhất về mặt hoá học là có giới hạn. Kích thước và độ phân tán của hạt cũng có ảnh hưởng đến tính ổn định kích thước trong quá trình sấy và nung sản phẩm. Bởi vậy, hệ dung môi - chất lỏng cần phải hoà tan được cả những chất phụ nhưng cũng phải để cho các chất phụ này được hấp phụ lên trên bề mặt các hạt ceramic. Thoả mãn điều này, thường dùng hỗn hợp của các dung môi. Dung môi hữu cơ có độ nhớt, điểm sôi và nhiệt hoá hơi thấp nhưng lại có áp suất hơi khá cao và thời gian sấy sẽ ngắn hơn.

Vấn đề quan trọng là phải kết hợp chất dính và chất làm mềm để vừa đảm bảo tính chất cơ học nhưng cũng đảm bảo bột nhão có hàm lượng pha rắn khá cao. Dùng quá nhiều chất dính sẽ làm cho các hạt dễ bị phân tán rời nhau và làm giảm giá trị PF (packing fraction) của hạt trong dải đúc. Ngoài các chất đã nói trên, trong bột nhão còn có các thành phần khác như, chất thấm ướt, chất đồng nhất dung dịch, chất chống tạo bọt. Cần nhắc lại khái niệm mật độ ép PF.

$$PF = \frac{\pi n_0 \sigma^3}{6}$$

Trong đó $n_0 = N/V$ là mật độ hạt trung bình; σ là đường kính va chạm.

Nguyên lý đúc băng được mô tả trên hình 10.18. Trong công nghệ đúc băng, bột nhão được rải đều trên bề mặt nhẵn, sạch và không thấm nước hay còn gọi là vật mang bằng teflon hoặc celulo axetat. Tốc độ đúc khoảng $1,5 \text{ m/ph}$, chiều dày băng đúc khoảng $25 + 150 \mu\text{m}$. Băng đúc hình thành khi lớp bột nhão chảy phía dưới



Hình 10.18. Đúc băng.

lưỡi dao phân phối và hình thành màng mỏng trên băng tải. Chiều dày băng đúc H được tính theo công thức:

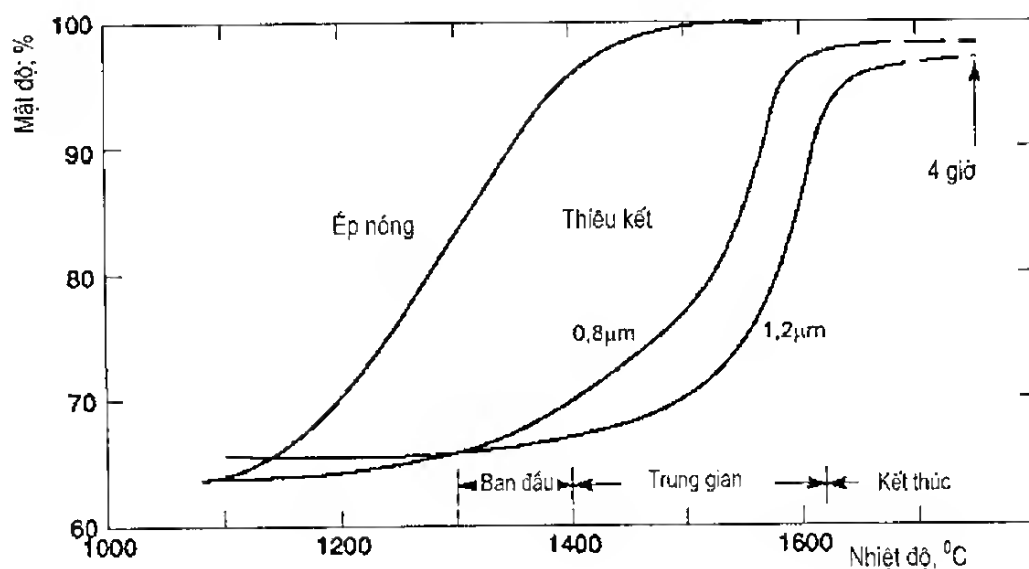
$$H = AD_0 h_0 \left(1 + \frac{h_0^2 \Delta P}{6\eta v L} \right)$$

Trong đó: A là hằng số; D_r là tỷ lệ giữa mật độ bột nhão và mật độ trạng thái khô; h_0 là chiều dày dưới lưỡi dao gạt; ΔP là áp lực làm cho bột nhão chuyển động được; η là độ nhớt của bột nhão và L là chiều dài đúc. Rõ ràng, chiều dày băng đúc phụ thuộc vào tốc độ băng

tải khi tỷ lệ h_0/η khá nhỏ. Để đảm bảo chiều dày của băng tương đối đồng đều, tốc độ băng tải phải đạt khoảng 0,5 cm/s và độ nhớt của bột nhão khá lớn.

10.6.3. Nung sản phẩm

Ngay khi các cấu tử ceramic mới đã được chế tạo đủ bằng bất cứ phương pháp nào, tiếp theo đều phải sấy khô và hoàn thiện bề mặt, thì đều phải chịu một nguyên công nữa là nung, tức là nung ceramic lên nhiệt độ cao để phát triển cấu trúc và các thuộc tính cần thiết. Thực chất của quá trình nung là để cho vật liệu kết tinh cũng giống như kết tinh của kim loại, cũng có quá trình tạo mầm và phát triển mầm. Quá trình nung sản phẩm có thể chia làm ba giai đoạn, ban đầu, trung gian và kết thúc. Nhưng phần lớn quá trình kết khối của vật liệu xảy ra chỉ xảy ra ở giai đoạn trung gian. Cơ chế chuyển khối dẫn đến chuyển khối còn bao hàm cả quá trình khuếch tán biên giới hạt, khuếch tán trong ô mạng, tính chảy nhớt và chảy dẻo. Các quá trình chuyển khối như khuếch tán bề mặt và hoá hơi xảy ra trong khi thiêu kết nhưng không có tác dụng làm kết khối vật liệu.



Hình 10.19. Đặc tính kết khối của hai loại bột nén 0,8 và 1,3 μm có so sánh với phương pháp ép nóng.

Trong giai đoạn ban đầu, quá trình xảy ra chủ yếu là co ngót do hiện tượng thoát ẩm và khuếch tán. Trong giai đoạn trung gian, ngoài việc co ngót thì còn quá trình phát triển của hạt, nghĩa là đường kính d của hạt không phải là hằng số nữa và hình dáng hình học của các lỗ xốp cũng bị thay đổi. Trong giai đoạn cuối cùng, quá trình kết khối phụ thuộc rất

nhiều vào quá trình tụ đám của các lỗ xốp và biên giới hạt, tốc độ và kiểu phát triển của hạt. Sự khuếch tán các nguyên tử chính là nguyên nhân gây ra hiện tượng dịch chuyển của biên giới hạt. Tính linh động biên giới hạt, M_b , nếu là hằng số thì tốc độ phát triển của hạt được mô tả nhờ phương trình:

$$d_1^n - d_0^n = 2AM_b\gamma.t$$

Trong đó, n là thông số kích thước và lấy giá trị $2 \div 3$; d_0 là kích thước hạt trung bình ban đầu; d_1 là kích thước hạt trung bình tại thời điểm t ; A là hệ số phụ thuộc vào hình dáng hình học; γ là năng lượng bề mặt giữa các hạt.

NHỮNG CÔNG NGHỆ TIÊN TIẾN TRONG CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

11.1. LUYỆN KIM PLASMA

Plasma là một trạng thái vật chất mà trong đó tồn tại đồng thời các ion, điện tử, các nguyên tử và cả phân tử trung hoà về điện. Đây là trạng thái vật chất có năng lượng rất cao, nguồn năng lượng này được tạo thành bằng cách chuyển hoá điện năng thành nhiệt năng. Nguyên lý tạo plasma có thể bằng điện trường mạnh hoặc hồ quang. Khi tạo plasma bằng hồ quang, hồ quang điện được gây trong một không gian hẹp đồng thời phun khí hoặc hỗn hợp khí qua không gian hẹp đó. Các nguyên tử hoặc phân tử khí sẽ bị ion hoá và hình thành chùm tia plasma. Cũng có thể thay hồ quang điện bằng một điện trường mạnh (cỡ 10 kV) và phun khí đi qua điện trường đó để gây plasma. Khí dùng ở đây có thể là argon, khí hoàn nguyên hydro hoặc hỗn hợp của chúng và cũng có thể là khí khác phụ thuộc vào mục đích luyện kim khác nhau. Ngày nay người ta đã chế tạo ra súng phun plasma rất thuận tiện trong việc sử dụng. Nhiệt độ làm việc có thể lên đạt $5000 + 20000^{\circ}\text{C}$.

Đặc điểm của chùm tia plasma là tính ổn định cao vì nó chịu ảnh hưởng của điện trường hoặc hồ quang điều khiển được, chùm tia tập trung năng lượng cao độ, tạo điều kiện thuận lợi trong việc nấu chảy cục bộ, nấu chảy những nguyên tố có nhiệt độ chảy cao hoặc tinh luyện.

- Chùm tia plasma khí trơ: dùng để nấu chảy kim loại có nhiệt độ chảy cao, kim loại có hoạt tính cao, tinh luyện kim loại và hợp kim. Nguyên lý tinh luyện là: khi chiếu chùm tia plasma vào bề kim loại nóng chảy, nhiệt độ tại khu vực đó tăng đột ngột, tạo điều kiện cho các tạp chất và khí hoà tan nổi lên theo xỉ.

- Chùm tia plasma hydro hoặc khí có chứa hydro: dùng chế tạo kim loại và hợp kim từ oxyt của chúng, thí dụ Fe, Al, Co, Nb, Ta, Zr...

11.2. HỢP KIM NGUỘI NHANH VÀ CẤU TRÚC VÔ ĐỊNH HÌNH

11.2.1. Tinh thể và vô định hình

Cấu trúc tinh thể là cấu trúc mà trong đó các nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn, vị trí của bất kỳ nguyên tử nào cũng đều được xác định bằng phép tịnh tiến theo một

vector được lựa chọn trước. Nói cách khác, vật thể tinh thể có cấu trúc trật tự xa.

Vật rắn vô định hình không tồn tại trật tự xa: nếu coi vector nối hai nguyên tử gần nhất là vector tịnh tiến và dịch chuyển vector đó đi một số lần đủ lớn cũng không thể gặp một nguyên tử tương đương. Trong vật rắn vô định hình chỉ tồn tại trật tự gần, tức là trật tự trong khoảng cách một vài lần khoảng cách giữa các nguyên tử. Do có cấu trúc khác thường như vậy, vật rắn vô định hình có một loạt các tính chất ưu việt so với vật rắn tinh thể như độ bền cơ học cao hơn, khả năng chống ăn mòn hoá học và tính chất lý học tốt hơn.

Chất lỏng luôn có tính chảy, tức là chất lỏng sẽ bị biến dạng dưới tác động của bất kỳ ứng suất nhỏ nào mà cũng không thể khôi phục lại được hình dạng ban đầu. Vật rắn vô định hình cũng thể hiện tính chảy. Sau vài thế kỷ, bề dày kính cửa sổ ở phía dưới bao giờ cũng lớn hơn phía trên.

Nội năng của vật rắn vô định hình bao giờ cũng lớn hơn nội năng của vật rắn tinh thể và vật rắn vô định hình luôn có xu hướng chuyển thành tinh thể - trạng thái có năng lượng thấp hơn. Đường nung nóng vật rắn vô định hình không có đoạn nằm ngang mà chỉ có điểm uốn, tức là không có sự thu phát nhiệt vì đó chỉ đơn thuần là quá trình chuyển pha từ trạng thái không trật tự này sang trạng thái không trật tự khác có cùng nội năng.

11.2.2. Phương pháp chế tạo hợp kim vô định hình

Nguyên lý cơ bản của phương pháp chế tạo vật liệu vô định hình là làm cho kim loại chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn mà không có kết tinh.

a. Phương pháp chế tạo từ thể hơi (phun sương)

Nội dung của phương pháp này là sự lắp ghép các nguyên tử lên nhau trên một tấm đế (nền) trong môi trường chân không hoặc khí kém. Các nguyên tử càng kém linh động thì khả năng thu được cấu trúc vô định hình sẽ càng dễ dàng hơn. Nguyên lý của phương pháp: kim loại được đặt trong môi trường chân không cao, khi dòng điện chạy qua sợi đốt, kim loại sẽ nóng chảy, sôi, bay hơi. Hơi này sẽ bám lên bề mặt đế, hình thành lớp mỏng vô định hình.

b. Phương pháp bắn phá bề mặt bằng tia năng lượng hoặc sóng xung kích

Thực chất của phương pháp này là làm nguội nhanh kim loại bằng chính kim loại gốc (còn gọi là men hoá glazing). Dùng tia laze hoặc chùm điện tử hoặc chùm tia plasma làm nóng chảy một lớp mỏng kim loại trên bề mặt chi tiết. Chịu tác động của năng lượng bắn phá này, cấu trúc tinh thể trên lớp bề mặt kim loại sẽ bị sai lệch hoặc bị phá huỷ hoặc cấy thêm các ion vào mạng tinh thể và truyền nhiệt rất nhanh vào phần kim loại chưa nóng chảy. Kết quả là, cấu trúc trật tự trong tinh thể bị mất đi, trên bề mặt xuất hiện màng mỏng vô định hình.

c. Phương pháp nguội nhanh từ thể lỏng

Trong công nghệ này, quá trình nóng chảy, đông cứng và tạo hình sản phẩm được thực

hiện liên hoàn và hầu như đồng thời. Kim loại nóng chảy khi nguội chậm sẽ kết tinh ở nhiệt độ tới hạn T^0 , khi đó độ sệt sẽ tăng đột biến từ 10^{-2} lên đến 10^{13} Ns / m². Khi nguội nhanh, kim loại có thể tồn tại ở thể lỏng ở nhiệt độ nhỏ hơn T^0 . Đó là hiện tượng quá nguội. Nếu tốc độ nguội quá lớn, kim loại lỏng tồn tại ở nhiệt độ dưới T^0 , độ sệt và hệ số khuếch tán của kim loại giảm rất nhanh, các nguyên tử không còn độ linh động. Trong trường hợp đó, không xảy ra kết tinh, chất lỏng đông đặc mà hầu như vẫn giữ nguyên cấu trúc ban đầu - cấu trúc không trật tự của kim loại lỏng. Đó là trạng thái vô định hình của kim loại. Số liệu thực nghiệm cho hay, tốc độ nguội tới hạn thường phải đạt giá trị $10^5 \div 10^6$ K/s thì mới có khả năng thu được cấu trúc vô định hình.

11.2.3. Ứng dụng của hợp kim nguội nhanh

- Hợp kim hoá các nguyên tố khó hoà tan. Nhờ có hiện tượng kết tinh không khuếch tán bằng phương pháp nguội nhanh, người ta có thể tạo ra các dung dịch rắn quá bão hoà với lượng chứa các nguyên tố hợp kim lớn gấp nhiều lần so với trạng thái cân bằng. Các loại dung dịch rắn như vậy là cơ sở để chế tạo các loại hợp kim có những tính chất đặc biệt như cơ tính cao, độ cứng, độ bền cao ở nhiệt độ cao nhưng tính dẻo lại tốt...

- Chế tạo bột những hợp kim đặc biệt dùng trong luyện kim bột;

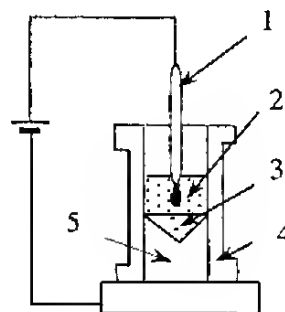
- Chế tạo vật liệu từ. Thanh ferit vô định hình không bị nhiễm từ được sử dụng làm lõi các biến thế mà không làm tổn hao năng lượng khi truyền tải điện năng.

11.3. LUYỆN ĐIỆN XỈ

Nguyên lý làm việc (hình 11.1)

Điện cực tự hao (1) (chính là kim loại cần tinh luyện) mắc nối tiếp với xỉ tinh luyện (2). Sau khi mỗi, dòng điện đi qua xỉ lỏng phát nhiệt làm nóng chảy xỉ đồng thời làm nóng chảy điện cực tự hao. Giọt kim loại lỏng rơi qua xỉ lỏng và các quá trình tinh luyện xảy ra tại đây. Giọt kim loại sạch sau khi qua lớp xỉ, rơi xuống thùng kết tinh (4) và hình thành vật đúc (5). Điện cực tự hao luôn được điều chỉnh sao cho khoảng cách giữa điện cực và kim loại lỏng phải thích hợp để duy trì quá trình nấu chảy điện cực.

Hình 11.1. Điện luyện xỉ:
1- điện cực tự hao; 2- xỉ tinh luyện; 3- vũng kim loại lỏng; 4-thùng kết tinh; 5- thỏi đúc.



Quá trình điện luyện xỉ bao gồm các bước sau đây:

- Lựa chọn xỉ thích hợp: tùy theo mục đích tinh luyện, khử khí, bản chất kim loại mà lựa chọn xỉ và thành phần xỉ cho thích hợp, thí dụ nếu khử lưu huỳnh thì xỉ phải mang tính bazơ và nồng độ FeO nhỏ.

- Xác định chế độ nấu: điện áp, dòng điện, tốc độ làm nguội...

- Nấu chảy xỉ, phải tiến hành mới để làm xỉ chảy lỏng.

- Nấu chảy điện cực và tiến hành tinh luyện. Các phản ứng tinh luyện xỉ, tinh luyện tạp chất, khử khí, khử lưu huỳnh... đều xảy ra trong giai đoạn này, ở vùng tiếp xúc xỉ - giọt kim loại. Đây là công đoạn chính của quá trình.

- Kim loại đông đặc trong thùng kết tinh. Thùng kết tinh có thể chế tạo có hình dáng như chi tiết để đúc ngay ra sản phẩm, cũng có thể chỉ là khuôn đúc thôi để sau này còn gia công tiếp theo.

Các tham số ảnh hưởng đến chất lượng quá trình tinh luyện:

- Tốc độ cung cấp điện cực: khi tốc độ này có giá trị nhỏ, quá trình nóng chảy chỉ xảy ra ở gần mặt thoát của xỉ. Quá trình tương tự như phóng hồ quang, bề mặt cực gần như phẳng. Giọt kim loại hình thành ở đầu mút của điện cực. Khi tăng tốc độ cung cấp điện cực, sự dao động của giọt kim loại theo mặt mút của điện cực dừng lại, việc nhỏ giọt xảy ra ở tâm điện cực. Khi tốc độ đạt một giá trị thích hợp, bề mặt điện cực có hình côn. Quá trình nấu ổn định.

- Tỷ lệ đường kính cực (d_{dc}) và đường kính thùng kết tinh (d_{kt}): khi $d_{dc} / d_{kt} \leq 0,5$ thì chiều dày lớp xỉ không làm ảnh hưởng đến khoảng cách từ điện cực đến lớp kim loại. Khi $d_{dc} / d_{kt} \geq 0,5$ thì khoảng cách từ điện cực đến kim loại tỷ lệ thuận với chiều dày lớp xỉ.

- Thành phần xỉ: quyết định đến quá trình tinh luyện, khử S hoặc P.

- Điện áp và cường độ dòng điện: Ảnh hưởng đến tần số đứt của giọt. Thông thường $U = 30 \div 60$ V; $I = 1500 \div 2000$ A.

- Chế độ nước làm nguội.

11.4. LAZE VÀ ỨNG DỤNG

10.4.1. Tia laze (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)

Laze là ánh sáng phát ra trong quá trình khuếch đại tia bức xạ kích thích điện tử nghĩa là các electron sau khi hấp phụ năng lượng ngoại lai (hấp phụ photon) sẽ từ mức năng lượng thấp (E_1) nhảy lên mức năng lượng cao hơn (E_2) khi tần số tia sáng thích hợp với điều kiện chiếu xạ của photon:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

trong đó: h - hằng số Planck; ν - tần số ánh sáng.

Cơ sở vật lý của quá trình phát tia laze có thể tóm tắt như sau. Khi một môi chất bị kích thích bởi một nguồn năng lượng bên ngoài, các phân tử hoạt tính trong môi chất đó sẽ ở trạng thái kích thích và nhảy lên mức năng lượng cao hơn. Đây là trạng thái kém ổn định, các phân tử trên lại quay trở về trạng thái có mức năng lượng thấp hơn, khi quay về mức năng lượng này, nó phát ra một photon, đây là hiện tượng phát xạ tự nhiên. Nếu trong quá trình trở về mức năng lượng thấp hơn mà ta lại cấp cho chúng một năng lượng nhất định nữa, các hạt trên sẽ phát ra hai lượng tử, đây là quá trình phát xạ cưỡng bức. Nguyên lý phát tia laze là sử dụng hiện tượng phát xạ cưỡng bức. Các photon trên tiếp tục kích thích các nguyên tử môi chất và lại sinh ra các tia bức xạ kích thích và photon tiếp theo đồng thời gây ra phản ứng dây chuyền, khuếch đại ánh sáng. Để tăng cường khả năng khuếch đại ánh sáng, trên bề mặt của hai kính phản xạ của thiết bị laze, người ta mạ nhiều lớp mỏng môi chất có độ phản xạ rất cao với ánh sáng có bước sóng 0,6328 μm . Khoảng cách giữa hai tấm kính trên được thiết kế bằng bội số chẵn lần 0,6328, do đó ánh sáng có bước sóng 0,6328 μm có thể chuyển động nhiều lần từ gương một đến gương hai qua ống mao dẫn trong buồng cộng hưởng. Dao động được khuếch đại. Khi photon trong buồng cộng hưởng đạt tới một giá trị nào đó, nó xuyên qua kính phản xạ và thoát ra ngoài. Đó là tia laze.

Các môi chất có thể dùng là khí heli, argon hoặc hồng ngọc. Nguồn năng lượng kích thích là dòng điện cao áp.

Đặc điểm của tia laze

- Độ chói cao. Tổng năng lượng của laze không lớn nhưng lại được tập trung một cách cao độ nên có độ chói rất cao, gấp 10^{10} độ chói ngoài mặt trời.

- Tính định hướng tốt.

- Tính đơn sắc tốt.

Ứng dụng của tia laze

Trong cơ khí chế tạo dùng để đo lường chính xác, khoan lỗ, cắt đứt và hàn.

Trong luyện kim dùng laze để nấu chảy cục bộ và tinh luyện.

Trong công nghệ đúc dùng tia laze để đúc chính xác những vật siêu nhỏ từ vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao.

Trong vật liệu dùng tia laze để xử lý bề mặt như nhiệt luyện bề mặt, hợp kim hoá bề mặt, hoá bền vô định hình, phủ mạ kim loại.

a. Trong ngành cơ khí

Do đặc tính có độ chói cao và tính đơn sắc tốt, tia laze có thể gia công được lỗ có đường kính rất nhỏ cỡ 0,001 mm, thí dụ như lỗ lắp trục chân kính trong đồng hồ, lỗ khuôn kéo sợi kim loại, lỗ trong vòi phun bơm cao áp... Có thể cắt được các loại vật liệu kể cả vật liệu phi kim lẫn vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao với tốc độ cắt cao, mạch hẹp, vết cắt nhẵn.

b. Men hoá bề mặt chi tiết bằng tia laze

Khi chiếu tia laze lên bề mặt chi tiết, vùng ảnh hưởng có thể được chia làm hai vùng, vùng kim loại nóng chảy và vùng chỉ có chuyển biến pha ở trạng thái rắn. Khi nguội, lớp bề mặt sẽ có những tính năng đặc biệt. Thí dụ với thép cacbon trung bình, tổ chức ban đầu gồm peclit + ferit. Khi xử lý bằng laze, trên bề mặt sẽ có các chuyển biến $P \rightarrow A_1 \rightarrow L_1$ và $F \rightarrow A_2 \rightarrow L_2$ (nồng độ cacbon C của hai pha lỏng L_1 và L_2 là khác nhau). Tiếp theo là quá trình làm đồng đều thành phần dựa trên nguyên lý khuếch tán. Ngay khi chiếu tia laze, pha lỏng nguội rất nhanh nhờ chính phần chi tiết chưa nóng chảy. Chuyển biến $L \rightarrow A \rightarrow M$ xảy ra trong điều kiện ứng suất dư rất lớn nên kích thước tinh thể kim của mactenxit M nhỏ mịn hơn. Thực nghiệm đã chỉ ra rằng, có một lượng lớn austenit A tồn tại với mật độ lệch rất cao cỡ $10^9/\text{mm}^2$ và kích thước hạt siêu mịn. Bề mặt chi tiết có tổ chức $M + A$ dư vẫn có độ cứng rất cao cỡ 8000 MPa, cao hơn cả nhiệt luyện bằng cảm ứng tần số cao. Ở vùng hai chỉ có chuyển biến khi nung và làm nguội theo sơ đồ $P \rightarrow A_1 \rightarrow M_1$ và $F \rightarrow A_2 \rightarrow F^*$. Do khả năng khuếch tán của cacbon ở trạng thái rắn rất kém và thời gian xử lý tia laze ngắn nên thành phần cacbon ở các hạt peclit P là không đồng nhất, bởi vậy mactenxit M có dạng vằn, thể hiện sự phân bố dạng sóng theo hướng trục giao với các tấm ferit F và xementit Xe. Độ cứng của M_1 khoảng 8500 MPa, cao hơn vùng một. Các hạt ferit F chuyển thành austenit A nghèo cacbon hơn sau đó chuyển thành F^* chứa nhiều tạp chất, nhưng ở vùng lân cận hạt peclit P lại chứa nhiều cacbon hơn. F^* cũng đã được hoá bền với độ cứng cỡ 3500 MPa.

c. Hợp kim hoá bề mặt bằng tia laze (Surface Alloying by Laze Beam)

Nguyên lý tổng quát của phương pháp này là phủ một lớp mỏng những nguyên tố hoá học cần thiết lên bề mặt chi tiết máy rồi chiếu tia laze vào. Do nhiệt độ cao và chảy lỏng cục bộ, các nguyên tố hợp kim dễ dàng khuếch tán vào lớp bên trong bề mặt chi tiết làm cho lớp bề mặt có những tính năng đặc biệt. Có nhiều cách đưa các nguyên tố hợp kim vào bề mặt chi tiết. Thông dụng nhất là dùng hỗn hợp của các nguyên tố hợp kim + chất xúc tác + chất dính. Cũng có thể dùng kết tủa điện phân, cán ép lá mỏng, phun tia lửa điện...

Đặc điểm của phương pháp hợp kim hoá bề mặt bằng tia laze là:

- Có thể hợp kim hoá được tất cả các nguyên tố có trong bảng tuần hoàn với lượng tiêu tốn rất nhỏ, tiết kiệm được các nguyên tố đắt tiền.
- Không cần nhiệt luyện tiếp theo, thậm chí không cần gia công cơ tiếp theo.
- Quy trình công nghệ rút ngắn, năng lượng tiêu hao thấp, tổn ít công lao động.
- Chất lượng và tuổi thọ của sản phẩm cao hơn.
- Thiết bị đắt tiền.

11.5. PHƯƠNG PHÁP TẠO MẪU NHANH (RAPID PROTOTYPING)

Nội dung của phương pháp này là chế tạo ra một chi tiết hoặc mẫu bằng những công

nghe và thiết bị chuyên dụng, sau đó từ mẫu này sẽ đúc ra chi tiết máy để đưa vào sử dụng thử. Mẫu trên cũng có thể chế tạo trực tiếp từ kim loại hoặc vật liệu polyme rồi đem dùng ngay nhưng công nghệ phức tạp hơn nhiều.

Lĩnh vực sử dụng của công nghệ này là trong trường hợp nghiên cứu chế tạo thử, thiết kế mẫu và kiểu dáng công nghiệp cho các sản phẩm mới đòi hỏi phải rất nhanh chóng chiếm lĩnh thị trường, thí dụ chế tạo kiểu dáng đồ chơi cho trẻ em.

Các bước chủ yếu của công nghệ

- Thiết kế chi tiết trên bản vẽ nhờ những phần mềm chuyên dụng, thí dụ CAD hoặc SOLIDWORKS hoặc cũng có thể vẽ lại chi tiết thật bằng máy có dấu dò (trong trường hợp hồi phục lại chi tiết theo nguyên bản). Các phần mềm này vừa vẽ vừa “cắt lớp” chi tiết, phục vụ cho gia công tiếp theo.

- Chế tạo mẫu bằng những công nghệ đặc biệt; máy gia công dựa theo hình dáng và đường bao của từng “lớp” do phần thiết kế nói trên đã vạch ra để tạo nên mẫu.

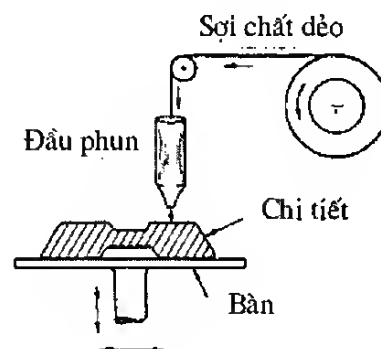
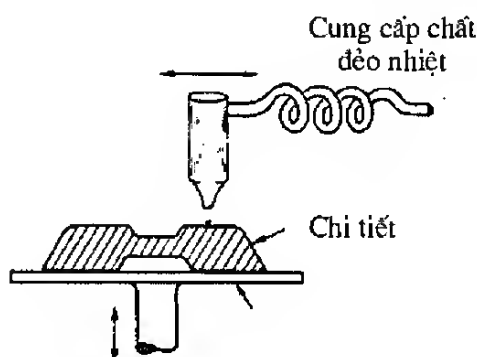
Những phương pháp chế tạo mẫu nhanh

a. Phương pháp dùng hạt dạng cầu (hình 11.2)

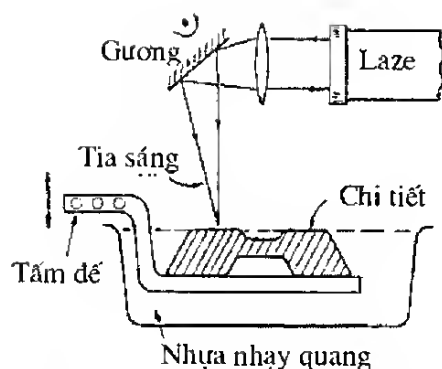
Để tạo mẫu, dùng một thiết bị phun áp điện để bắn các giọt chất nhiệt dẻo lên một bàn di động theo từng “lớp” mà CAD đã vạch ra từ trước, các giọt nhựa này sẽ rắn lại khi va đập với chi tiết đang được hình thành. Phương pháp này rất có hiệu quả kinh tế và có thể sử dụng cho nhiều loại vật liệu khác nhau.

b. Phương pháp lắng đọng nóng chảy (hình 11.3) (Fused deposition)

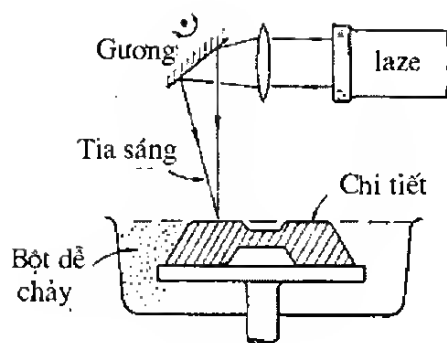
Chất dẻo nhiệt (parafin và thậm chí cả kim loại) được phun thành tia nhờ một đầu phun dao động được theo hai chiều. Các tia này sẽ lắng đọng lại theo từng lớp (chiều dày khoảng 0,1 mm) mà CAD đã vạch ra. Các lớp này sẽ liên kết lại với nhau nhờ nhiệt nóng chảy. Phương pháp này không đòi hỏi các phần của mẫu đang hình thành phải đông rắn lại trong một khoảng thời gian ngắn. Vật liệu dùng chủ yếu là nylon.



Hình 11.2. Phương pháp hạt dạng cầu. Hình 11.3. Phương pháp lắng đọng nóng chảy.



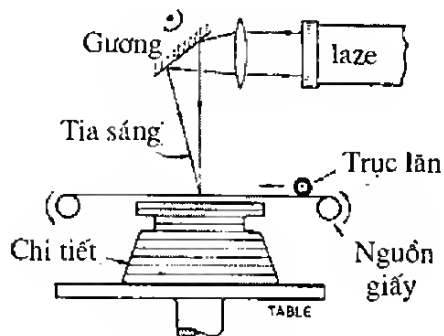
Hình 11.4. Phương pháp in hình nổi.



Hình 11.5. Thiêu kết bằng laze.

c. Thiêu kết bằng laze (hình 11.5)

Chi tiết bằng chất dẻo rắn được tạo thành bởi nhiều lớp mặt cắt ngang. Mỗi mặt cắt ngang này được hình thành nhờ chùm tia laze dẫn hướng bằng một gương chuyển động được. Chùm tia laze sẽ làm đông rắn một lớp mỏng chất nhựa dẻo nhạy cảm với ánh sáng. Khi một lớp mỏng đã hình thành, chi tiết được hạ chìm xuống bể nhựa lỏng một khoảng cách 0,1 mm. Như vậy, mẫu được hình thành từng lớp một từ đáy tới đỉnh. Sau đó phải đưa mẫu đi sấy tiếp để đông rắn hoàn toàn.



Hình 11.6. Phương pháp lớp giấy.

d. Phương pháp in hình nổi (hình 11.4) (Stereolithography – SLA)

Phương pháp này hoạt động dựa trên các nguyên tắc giống như in nổi ba chiều nhưng lại sử dụng loại bột mịn để nấu chảy (chất nhiệt dẻo hoặc parafin). Bột này nóng chảy và hoà lẫn nhau nhờ tia laze theo từng lớp một và hình thành nên sản phẩm. Gần đây người ta còn sử dụng cả bột kim loại và bột gốm.

5. Phương pháp lớp giấy (hình 11.6)

Mẫu được hình thành từ những lớp giấy đặt xen kẽ với các lớp polyme nhạy cảm nhiệt. Những lớp giấy sau khi được cắt từ cuộn giấy nhờ tia laze sẽ được xếp chồng lên nhau và liên kết lại với nhau nhờ một con lăn đã nung nóng. Tia laze chạy trên đường bao của từng “lớp” của chi tiết do CAD đã vẽ từ trước.

11.6. PHỤC HỒI CHI TIẾT CHỊU MÀI MÒN

Các cặp chi tiết làm việc chịu mài mòn, thí dụ piston-secmăng, bánh răng, trục - bạc... mặc dù có dầu bôi trơn nhưng vẫn thường hay xảy ra các hiện tượng mòn do cào xước, bong

tróc hay các vết nứt tế vi. Các vết xước nhỏ này sẽ phát triển dần, làm giảm công suất động cơ, tổn nhiều nhiên liệu. Một phương pháp khắc phục những vết cào xước hay các vết nứt tế vi trong các cặp ma sát là dùng một dung dịch đặc biệt có chứa các hạt kim loại kích thước vô cùng nhỏ (cỡ 0,1 μm) phân tán cùng dầu bôi trơn. Hạt kim loại Zn, Cu, Sn, Pb, Fe, Al, Ni được chế tạo bằng phương pháp bốc hơi. Nội dung của phương pháp này là cho kim loại bay hơi trong khí trơ hoặc trong chân không sau đó cho hơi kim loại ngưng tụ trên đĩa quay tẩm silicon sẽ tạo ra hạt kim loại siêu mịn cỡ hạt khoảng 0,01 ÷ 1 μm . Với kích thước như thế này, hạt kim loại có thể đi qua các loại phin lọc, đồng thời khi phân tán trong các chất phụ gia đặc biệt, hạt kim loại này cũng không bị lắng đọng trong dầu nhưng lại có hoạt tính cao. Chất phụ gia đặc biệt có tác dụng ngăn cản các hạt kim loại liên kết lại với nhau và ngăn cản chúng tác dụng với dầu bôi trơn. Khi các cặp ma sát làm việc, các hạt kim loại mịn theo dầu bôi trơn đến các bề mặt ma sát có vết xước, dưới tác dụng của nhiệt sinh ra do ma sát, các hạt kim loại sẽ lắng đọng lại tại vết xước, hàn gắn các vết nứt tế vi, ổn định lại mạng kim loại đã bị xô lệch, kết quả là bề mặt chi tiết được khôi phục gần như trạng thái ban đầu.

11.7. CÔNG NGHỆ SOL-GEL

Công nghệ sol-gel là công nghệ cho phép ta trộn lẫn các chất ở qui mô nguyên tử và hạt keo để tổng hợp các vật liệu gồm có độ sạch và tính đồng nhất cao. Quá trình này xảy ra trong dung dịch lỏng của các tiền chất như các oxyt hoặc các muối kim loại, thông qua các phản ứng thủy phân và ngưng tụ, sẽ dẫn đến việc hình thành một pha mới - đó là Sol. Gel là hệ phân tán vi dị thể, các hạt pha rắn tạo thành khung 3 chiều, pha lỏng nằm ở khoảng trống của khung ba chiều nói trên.

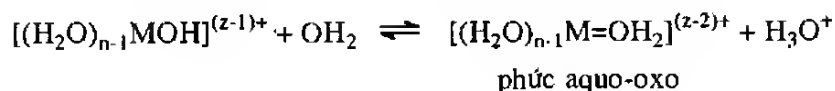
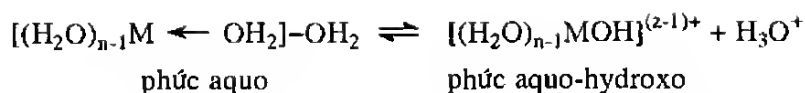
Bằng phương pháp sol-gel, không những tổng hợp được các oxyt siêu mịn (nhỏ hơn 10 μm), có tính đồng nhất cao, bề mặt riêng lớn, độ tinh khiết hoá học cao mà còn có thể tổng hợp được các tinh thể cỡ nanômet, các sản phẩm dạng màng mỏng, sợi...

Phương pháp Sol-Gel phát triển rất đa dạng nhưng có thể quy về ba hướng chính sau đây:

- Thủy phân các muối.
- Thủy phân các alkoxyde.
- Tạo phức.

11.7.1. Thủy phân các muối

Khi hòa tan một muối vô cơ vào nước sẽ xảy ra quá trình hydrat hóa và tạo thành phức $[\text{M}(\text{OH}_2)_n]^{z+}$. Liên kết giữa ion M^{z+} và phân tử nước được thực hiện bởi cặp electron trên orbital phân tử liên kết $3a_1$ của H_2O và orbital nguyên tử trống của cation M^{z+} . Nếu cặp electron này bị hút mạnh về phía cation M^{z+} (diện tích z trên M lớn, năng lượng orbital của nguyên tử M thấp) thì liên kết H-O bị phân cực mạnh và xảy ra quá trình thủy phân:



Quá trình thủy phân có thể được mô tả đơn giản bằng phản ứng sau:



Trong đó h được gọi là tỷ số thủy phân.

Trong nội cấu phối trí của ion phức trên có thể có đồng thời ba phối tử: H_2O , OH^- , và O^{2-} tùy thuộc vào điện tích z của M và pH của môi trường. Các cation mang điện tích nhỏ ($z = +2$ và $+3$) trong môi trường axit tồn tại ở dạng phức hexa aquo $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$. Khi tăng pH sẽ tạo thành phức aquo-hydroxo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$.

Các cation mang điện tích lớn $z \geq 4$ (như Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} , V^{5+} , W^{6+} ...) trong dung dịch nước tạo thành các phức aquo-hydroxo, hydroxo, oxo-hydroxo và oxo tùy thuộc vào pH.

Các cation mang điện tích lớn $z > 6$ trong dung dịch tồn tại ở dạng phức tetraoxo $\text{MO}_4^{(z-8)}$ với mọi pH.

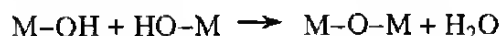
Các quan hệ trên được mô tả định tính bằng giản đồ z-pH như trên hình 11.7.

Tương tác giữa các cation với nước thường không dừng lại ở sự thủy phân mà có thể đi xa hơn sau khi nhóm OH đi vào nội cấu phối trí, các phức đơn nhân sẽ ngưng tụ thành các phức đa nhân theo hai cơ chế là olation và oxolation.

Cơ chế olation tạo cầu nối giữa các ion M^{z+} và loại H_2O theo phản ứng:



Cơ chế oxolation loại một phân tử H_2O bằng cách ngưng tụ hai nhóm OH và hình thành cầu nối oxy theo phản ứng:



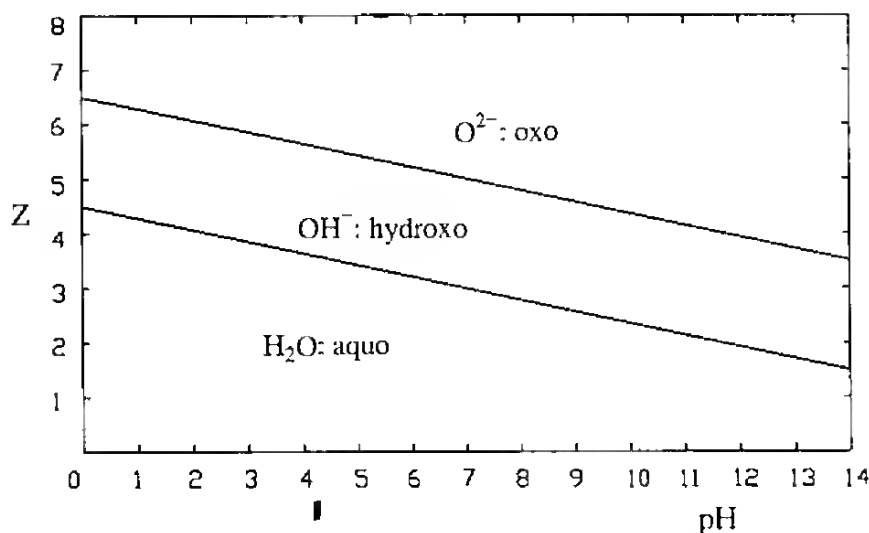
Sự ngưng tụ của các cation theo cơ chế olation hay oxolation tùy thuộc vào sự tồn tại của ion phức được tạo thành trong dung dịch. Cơ chế ngưng tụ oxolation chỉ xảy ra khi trong nội cấu phối trí phân tử H_2O được thay thế bởi nhóm OH. Đó là trường hợp điện tích hình thức $z \geq +4$ (giản đồ z-pH). Mức độ ngưng tụ của các cation tùy thuộc vào số nhóm OH có trong nội cấu phối trí nghĩa là tùy thuộc vào điện tích z và pH của dung dịch. Những ion phức chứa ít nhóm OH thường ngưng tụ thành các oligomer chứa không quá 20 ion kim loại nghĩa là tạo thành các polycation và polyanion.

Như thế pH của dung dịch là một yếu tố quan trọng cần điều khiển để thu được sản phẩm có thành phần và tính chất mong muốn (kích thước, hình dáng và thành phần hạt).

Phương pháp thủy phân các muối có nhiều ưu điểm như:

- Điều chế được các pha giả bền.
- Không chế được hình thái học, kích thước hạt (có thể tới nm) dùng để chế tạo các huyền phù bền trong các dung môi khác nhau để sản xuất các sợi và màng mỏng.
- Sản phẩm có giá thành thấp.

Phương pháp này từ lâu đã được áp dụng ở quy mô công nghiệp sản xuất bột màu oxyt sắt, oxyt nhôm và trong những năm gần đây được dùng để tổng hợp các oxyt phức hợp siêu mịn, tinh thể nanomet.

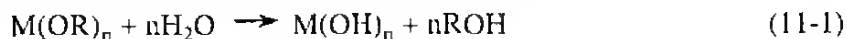


Hình 11.7. Giản đồ điện tích - pH của các cation kim loại.

11.7.2. Phương pháp thủy phân các alkoxyde

Alkoxyde hay còn gọi là alkolat có công thức $M(OR)_n$ trong đó n là số oxy hoá của nguyên tố M, OR là nhóm alkoxy (gốc của một axit hữu cơ ROH).

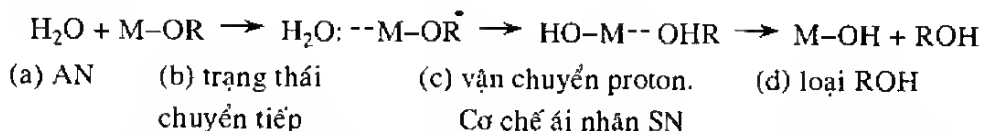
Theo quan điểm axit-bazơ, có thể coi các alkoxyde là các hợp chất được tạo thành bởi một bazơ và một axit rất yếu (ROH) do đó chúng rất dễ bị thủy phân theo phản ứng:



Thực tế quá trình này phức tạp hơn nhiều nhưng có thể đưa về hai quá trình thủy phân và ngưng tụ đồng thời kết quả cuối cùng sinh ra khung oxyt hoặc hydroxyt. Tốc độ của quá trình thủy phân và ngưng tụ ảnh hưởng đến cấu trúc của Gel do đó có vai trò quyết định lên tính chất của sản phẩm. Điều khiển được tốc độ của hai quá trình này có thể tổng hợp được vật liệu ở dạng khối, hạt và màng mỏng như mong muốn.

a. Sự thủy phân của $M(OR)_n$

Kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả cho thấy cơ chế thủy phân của $M(OR)_n$ diễn biến theo sơ đồ:



Trong phân tử H_2O , nguyên tử oxy còn dư hai cặp electron chưa tham gia liên kết, có khả năng tấn công ái nhân lớn, dễ tham gia phản ứng cộng với M dương điện (cơ chế cộng ái nhân AN: addition nucleophylic) để sinh ra trạng thái chuyển tiếp (b).

Nguyên tử M dương điện hút cặp electron về phía mình, làm tăng độ phân cực của liên kết H-O. Nguyên tử H trở nên linh động hơn và di chuyển sang RO làm cho liên kết M-OR yếu đi và kết quả cuối cùng ROH bị loại ra khỏi phân tử $R(OH)_n$ (cơ chế ái nhân SN: nucleophylic substitution).

Các quá trình trên sẽ thuận lợi khi tính ái nhân của phân tử đi vào (H_2O), tính ái điện tử của M và tính chất đi ra của phân tử bị loại (ROH) là lớn. Tốc độ thế ái nhân càng lớn khi:

- Trong phân tử $M(OR)_n$ chưa bão hòa phối trí (số phối trí $N >$ số oxy hóa n). Hiệu $N - n$ càng lớn, năng lượng hoạt hóa của giai đoạn cộng ái nhân càng nhỏ, tốc độ thủy phân càng lớn.

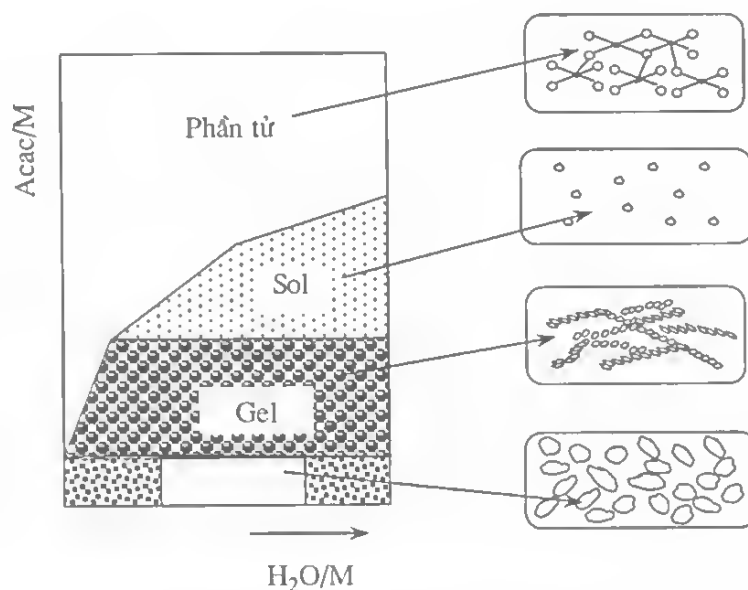
- Khả năng vận chuyển proton ở trạng thái chuyển tiếp (b) càng lớn. Khả năng này càng lớn khi M càng dương điện. Các kim loại chuyển tiếp có orbital d số phối trí bằng sáu thường lớn hơn số oxy hóa của M trong alkoxyde nên phản ứng với H_2O mạnh hơn so với các alkoxyde của silixi ($N = n = 4$).

Bốn phản ứng thủy phân, alcoxolation, oxolation và ololation tham gia vào sự biến đổi alkoxyde thành khung oxyt do đó cấu trúc, hình thái học của các oxyt thu được phụ thuộc rất mạnh vào sự đóng góp tương đối của mỗi một phản ứng. Sự đóng góp này có thể tối ưu hóa bằng sự điều chỉnh điều kiện kinh nghiệm liên quan đến:

- Thông số nội: bản chất của kim loại và các nhóm alkyl, cấu trúc của alkoxyde.
- Thông số ngoại: tỷ số thủy phân $h = [H_2O] / [alkoxyde]$, xúc tác, nồng độ, dung môi và nhiệt độ.

Xúc tác axit hay bazơ không những ảnh hưởng lên động học của phản ứng thủy phân - ngưng tụ mà còn làm biến đổi hình thái học của sản phẩm thu được.

$Ti(OR)_4$ ($N = 6, n = 4$) bị thủy phân rất nhanh dẫn đến sự tạo thành kết tủa ngay khi thêm nước vào hệ phản ứng. Để giảm quá trình thủy phân - ngưng tụ này, có thể thêm vào hệ phản ứng một axit cacboxylic hoặc một β -dixeton như axetylaxeton $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$. Những chất này chỉ thay thế một nhóm OR nhưng tạo được hai liên kết với kim loại M và do đó làm cản trở quá trình ngưng tụ.



Hình 11.8. Sự thủy phân của alkoxyde $M(OR)_4$ khi có mặt acetyl - acetone ($M = Ti, Zr, Ce$).

Sự ngưng tụ

Quá trình ngưng tụ xảy ra ngay sau khi nhóm hydroxyl có mặt trong nội cấu phối trí và cơ chế của nó khá phức tạp. Tùy thuộc vào điều kiện thực nghiệm mà có thể xảy ra ba cơ chế cạnh tranh:

- Cơ chế alcoxolation:



- Cơ chế oxolation: $MOH + M-OH \rightarrow M-OH + H_2O$ (loại bỏ H_2O) (11-3)

- Cơ chế ololation: cơ chế này xảy ra khi trong alkoxyde chưa có sự bão hoà phối trí ($N > z$); trong dung dịch ngoài $M(OR)_n$ còn có muối kim loại M' khác và các dung môi ROH, H_2O . Tùy thuộc vào nồng độ của H_2O có trong môi trường mà có thể có các phản ứng sau:



Các phản ứng từ (11-1) đến (11-5) sẽ tham gia vào sự biến đổi alkoxyde thành bộ khung các oxyt. Do vậy mà cấu trúc và hình thái học của các oxyt thu được phụ thuộc rất nhiều vào độ mạnh hay yếu của mỗi phản ứng. Nghĩa là có thể thay đổi các thông số như tỉ số thủy phân $h = [H_2O] / [\text{alkoxyde}]$, chất xúc tác, nồng độ, dung môi và nhiệt độ để làm biến đổi hình thái học của vật liệu thu được. Tuy nhiên, giá thành các alkoxyde kim loại rất cao nên việc ứng dụng phương pháp này bị hạn chế nhiều, chỉ sử dụng phương pháp này

trong nghiên cứu khoa học để sản xuất một số bột gốm điện tử đất liền.

b. Sol-Gel theo cách tạo phức

Nội dung của phương pháp này là cho thêm axit xitric $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$, etylenglycol vào dung dịch muối của các kim loại có trong thành phần của oxyt phức hợp, sau đó khuấy và đun nóng cho tới khi tạo Gel đồng nhất. Sấy Gel để dung môi bay hơi, thu được xerogel. Nung xerogel sẽ thu được oxyt phức.

Những khác biệt cơ bản của hai phương pháp Sol-Gel alkoxyde và Sol-Gel tạo phức là:

- Quá trình xảy ra trong phương pháp Sol-Gel alkoxyde do tốc độ thủy phân và tốc độ ngưng tụ quyết định nên có thể điều khiển được quá trình này. Trong khi đó quá trình sol;gel tạo phức lại do các phản ứng nhiệt động quyết định nên rất khó khống chế điều khiển. Tuy nhiên, đây lại là ưu điểm của Sol-Gel tạo phức vì quá trình ngưng tụ tiếp tục trong Sol-Gel alkoxyde sẽ làm biến đổi cấu trúc của Gel, qua đó là biến đổi tính chất của thành phẩm. Trong khi đó Sol-Gel tạo phức không chịu tác động của sự biến đổi kiểu này.

- Trong Gel alkoxyde, khung oxyt đã được hình thành. Gel tạo phức lại được cấu tạo từ các ion kim loại và các cấu tử hữu cơ.

11.8. ÉP KHÍ TĨNH

Đây là công nghệ đặc biệt nhằm nâng cao mật độ kim loại, nhất là kim loại màu, thường dùng trong công nghệ hàng không, vũ trụ. Nguyên lý của phương pháp là, dùng áp lực rất cao của khí nén ở nhiệt độ gần nhiệt độ nóng chảy để ép chặt khối vật liệu. Tổ chức cuối cùng thu được gần như sát chặt hoàn toàn, không còn lỗ xốp kể cả lỗ xốp tế vi khi đông đặc. Nội dung của phương pháp:

Đặt chi tiết vào buồng nén, tạo chân không trong buồng nén, nâng nhiệt từ từ đến gần nhiệt độ nóng chảy của kim loại ép. Bơm khí nén vào buồng nén cho đến khi áp suất đạt khoảng 2000 atm. Duy trì trạng thái này trong một thời gian đủ để khí nén “ép vát” chi tiết đến trạng thái có mật độ lớn nhất. Xả khí nén. Sau khi ép, bề mặt thoi kim loại có những vết lõm lõm do quá trình dịch chuyển tế vi của kim loại tự diễn đầy các lỗ xốp trong quá trình ép vát nói trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Jürgen Ruge*. Technologie der Werkstoffe. Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig / Wiesbaden, 1989.
2. *J. Barralis; G. Maeder*. Precis de metallurgie. Afnor, tour Europe, Codex 7, 92080 Paris la Defense.
3. *Lê Xuân Khuông và tập thể các tác giả*. Luyện kim đại cương. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1985.
4. *Lê Công Đường và các tác giả*. Vật liệu học. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1997.
5. *Nguyễn Văn Thái*. Lý thuyết nấu và đúc thép. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1971.
6. *W. Bergmann*. Werkstofftechnik. Carl Hanser München Wien, 1991.
7. *B. V. Khorozov, ...* Technologia metallov (Nga). Metallurgia, 1978.
8. *W. Kürnig*. Fertigungsverfahren. VDI - Verlag, Düsseldorf, 1990.
9. *Phạm Quang Lộc*. Thiết kế công nghệ đúc. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1978.
10. *Nguyễn Khắc Dũng*. Công nghệ đúc. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1980.
11. CD Drive lựa chọn vật liệu “ Cambridge Evalution System”.
12. *Lê Công Đường*. Kim loại học vật lý. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1986.
13. *Nguyễn Khắc Xương*. Kim loại học. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2003.
14. *B. B Gulaiev và các tác giả khác*. Đông đặc của kim loại. Viện hàn lâm Khoa học Liên Xô, 1958.
15. *M. T. Rowley*. International Atlas of Casting Defect. AFS, 1993.
16. *Nguyễn Tiến Đào*. Công nghệ cơ khí và ứng dụng. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1999.
17. *Phạm Thảo*. Công nghệ luyện kim bột. Bài giảng SDH. 1999.
18. *Trần Thế Phương*. Luận văn tiến sỹ. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 2003.
19. *Lê Thị Chiêu*. Luận văn tiến sỹ. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1998.
20. *Trần Trung*. Luận văn tiến sỹ. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1999.
21. *Trần Ích Thịnh*. Vật liệu composít. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1998.
22. *Phạm Quang Lộc*. Bài giảng Đại cương công nghệ vật liệu. 1999.

23. *Nguyễn Hữu Dũng*. Lý thuyết các quá trình đúc. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2003.
24. *D. W. Van Krevelen*, Properties of polymers, 3rd. Ed-Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1990.
25. *Joel R. Fried*, Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
26. *Brent Strong*, Plastics Materials and Processing, 2nd Ed. Prentice Hall, New Jersey - Ohio, 2000.
27. *J. A. Brydson*, Plastic Materials, 5th Ed., Butter-worth, London - Boston - Singapore - Sydney, 1989.
28. *Ans-Georg Elias*, Macromolecules, V. 2. Synthesis, Materials and Technology, 2nd Ed., Plenum Press, New York - London, 1984.
29. *J. Randolph; R. L. Ferry*. Aluminum Structure. John Wiley & Son, Inc. Pub.
30. *B. S. Mitcheil*. An Introduction to Materials Engineering and Science. John Wiley & Son, Inc. Pub.
31. *Nguyễn Thị Loan*. Luận văn Thạc sỹ. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 2000.
32. *J. R. Kissel; R.L. Ferry*. Aluminium structures.
33. *B. S. Mitchell*. An introduction to Materials Engineering and Science for chemical and materials engineers. A Jonson & Sons Inc. Publication.
34. *M. Flemings*. Advanced Casting Technologies in Japan and Europe. AFS.1997
35. *V. F Okhuysen*. A practical assesment of fiber reinforced Aluminium Matrixx composites. California State Polytechnic University, Poloma.
36. *L. Froyen*. Metal Matrix Composite and Microgravity. Katolieke University Leuven.
37. *R. Petrovic*. Densification and Crystallisation behaviour of Colloidal Cordierite-type gels. J. Serb. Chem. Soc. 66(5)335-343(2001).
38. *G. Ogiard*. Constituent Properties Determination and Model verification for Ceramic Matrix Composite Systems. East Hartford, CT 06108.
39. *S. Omar*. Polymer Composites dor Ballistic Impact Application. Proceeding of the 3th Inter. Conf. on Recent Advances in Material, Minerals and Inviroment 2003. Malaysia.
40. *S. S. Park*. Untrasonic Process in Alumina Extraction from Caolin. Proceeding of the 3th Inter. Conf. on Recent Advances in Material, Minerals and Inviroment 2003. Malaysia.

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

Tác giả: NGUYỄN VĂN THÁI (Chủ biên)

NGUYỄN HỮU DŨNG

PHẠM QUANG LỘC

BÙI CHƯƠNG

NGUYỄN ANH DŨNG

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài:

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

HOÀNG GIANG

Trình bày bìa:

HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 800 cuốn, khuôn khổ 19 x 27cm tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc

Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/357-06/KHKT

In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2006.

206274



Giá: 52.000đ